

**Umsetzungen von Diäthyl(phenylthio)boran
und Diäthyl(äthylthio)boran mit Isonitrilen**

von
Adolf Grote
aus
Lünen

Umsetzungen von Diäthyl(phenylthio)boran und Diäthyl(äthylthio)boran mit Isonitrilen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Adolf Grote

aus

Lünen

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 8. 6. 1970

Dekan: Professor Dr. F. Tichy

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Hesse

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. J. Bestmann

VERZEICHNIS

Seite 1

Einleitung

1. Die Bedeutung der Arbeit

2. Die Aufgaben der Arbeit

3. Die Verantwortung der Arbeit

4. Die Zusammenarbeit der Arbeit

5. Die Entwicklung der Arbeit

6. Die Zukunft der Arbeit

7. Die Bedeutung der Arbeit

8. Die Aufgaben der Arbeit

9. Die Verantwortung der Arbeit

10. Die Zusammenarbeit der Arbeit

11. Die Entwicklung der Arbeit

12. Die Zukunft der Arbeit

13. Die Bedeutung der Arbeit

14. Die Aufgaben der Arbeit

15. Die Verantwortung der Arbeit

16. Die Zusammenarbeit der Arbeit

17. Die Entwicklung der Arbeit

18. Die Zukunft der Arbeit

19. Die Bedeutung der Arbeit

20. Die Aufgaben der Arbeit

Meiner lieben Mutter

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse,

danke ich herzlich für das interessante Thema dieser Arbeit und für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen sowie für die großzügige Förderung, auch in finanzieller Hinsicht.

Unter meinen Freunden und Kollegen bin ich vor allem Herrn Diplomchemiker Dr. Armin Haag für viele kritische Hinweise und wertvolle Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1

Allgemeiner Teil

I. Ylide aus "onium"- und "at"-Komplexen . .	2
II. Borylidzwischenstufen durch nucleophile Addition an dreibindige Borverbindungen .	3
III. Stabilisierung der 1. Borylidumlagerungs- produkte durch 1,3-Cycloaddition	9

Spezieller Teil

I. Grundsätzliche Betrachtungen	12
II. Beschreibung der Umsetzungen	19
A) Darstellung der Thioborinate	19
B 1) Umsetzung von Diäthyl(phenylthio)boran mit Phenylisonitril (zu XX)	20
B 2) Thermische Umlagerung von XX (zu XXI) .	29
B 3) Abbau von XXI	34
B 4) Abbau von XX	39
C 1) Umsetzung von Methylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran (zu XXX) . . .	41
C 2) Thermische Umlagerung von XXX (zu XXXI)	45
C 3) Abbau von Verbindung XXXI	48
D 1) Umsetzung von Isopropylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran bei 0°C . . .	52

D 2) Umsetzung von Isopropylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran bei erhöhter Temperatur	55
D 3) 2:2-Addukt aus Isopropylisonitril und Diäthyl(phenylthio)boran	60
E 1) Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran bei 0°C	63
E 2) Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran bei erhöhter Temperatur	66
F 1) Umsetzung von Methylisonitril mit Diäthyl(äthylthio)boran (zu XL)	69
F 2) Thermische Umlagerung von XL (zu XLI)	73
III. Nomenklatur	76
IV. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse	77

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen	84
1) Darstellung von Diäthyl(phenylthio)boran	84
2) Umsetzung von Phenylisonitril mit Diäthyl- (phenylthio)boran (zu XX)	85
3) Thermische Umlagerung von XX (zu XXI)	87
4) Abbau von XX mit 2 Mol Natriummethylat	88
5) Abbau der umgelagerten Phenylverbindung XXI	91
6) Umsetzung von Methylisonitril mit Diäthyl- (phenylthio)boran (zu XXX)	92
7) Umlagerung von XXX (zu XXXI)	93
8) Abbau von XXXI	94

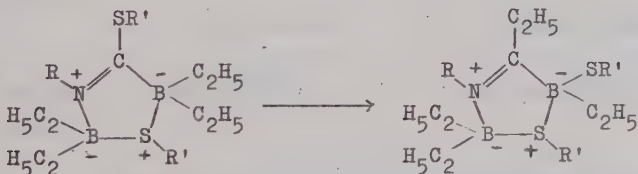
	Seite
9) Umsetzung von Isopropylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran bei 0°C	95
10) Umsetzung von Isopropylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran (Molverhältnis 1:2 bei 120°C)	96
11) Darstellung eines 2:2-Adduktes aus Isopropyl- isonitril und Diäthyl(phenylthio)boran . . .	97
12) Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran bei 0°C	98
13) Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran im Einschlußrohr bei 120°C	99
14) Umsetzung von Diäthyl(äthylthio)boran mit Methylisonitril (zu XL)	100
15) Thermische Umlagerung von Verbindung XL (zu XLI)	101
<u>Literaturverzeichnis</u>	102

Zusammenfassung

Umsetzungen von Isonitrilen mit Diäthyl(phenylthio)-boran bzw. Diäthyl(äthylthio)boran führen zu neuartigen Verbindungen, deren Bildungsweise im Einklang mit unseren Erfahrungen auf dem Gebiet der Boralkyl-Isonitril-Chemie steht. Auch hier bildet sich zunächst ein 1:1-Addukt der Reaktionskomponenten.



In zwei Fällen konnte dieses Addukt isoliert werden. Nach einer anionotropen Wanderung eines Restes entsteht ein sehr reaktives Iminoalkylboran als Zwischenstufe, das ein zweites Molekül Alkylthioborinat anlagert. Spektroskopische Daten und auffallende Stabilität sprechen für die cyclische Struktur der Verbindungen. Durch thermische Behandlung erreicht man eine erneute Umlagerung.



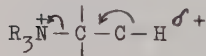
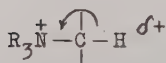
Graduelle Unterschiede in den Eigenschaften und im Reaktionsverhalten erklären sich aus der (elektronischen) Natur der Reste R und R'. Ein Dimerisierungsprodukt der Iminoalkylboran-Zwischenstufe konnte in einem Fall gefaßt werden. Es besitzt aber nicht die Struktur eines 2,5-Dibora-dihydropyrazins, das bei Umsetzungen mit Trialkylboranen entsteht.

Allgemeiner Teil

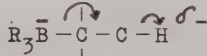
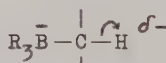
I. Ylide aus "onium"- und "at"-Komplexen

Den "onium"-Komplexen hat G. Wittig ^{1, 2)} die "at"-Komplexe gegenübergestellt. Die Verteilung der positiven Ladung über das Komplexzentrum führt bei den "onium"-Verbindungen zu einer kationischen Lockerung aller Liganden und induktiv wird eine Protonenabspaltung aus der α - und β -Stellung erleichtert. Umgekehrt lockert die negative Ladung in "at"-Komplexen die Liganden anionisch und bewirkt eine Hydridbeweglichkeit an den α - und β -ständigen C-Atomen.

"onium"-Komplex

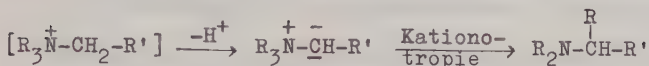


"at"-Komplex

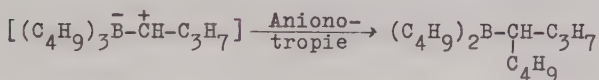
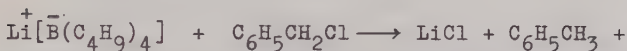


Die Erleichterung der Protonenabspaltung bei den Tetraalkylammoniumverbindungen führt mit geeigneten Basen zu den Stickstoff-Yliden ³⁾. Sie werden durch Komplexbildung mit Lithiumhalogenid stabilisiert oder durch Anschluß eines mesomeriefähigen Systems, das die anionische Ladung übernehmen kann ²⁾. Eine andere Stabilisierungsmöglichkeit ist die Stevensumlagerung,

die zu gemischten tertiären Aminen führt 4, 5).



In den Tetraalkylboranaten sind die Liganden anionisch gelockert, hier ist die Hydridabspaltung in α -Stellung erleichtert. H.Jäger und G.Hesse ⁶⁾ erhielten aus Lithium-tetra-n-butyl-borat mit Benzylchlorid als Hydridionenacceptor Di-n-butyl-octyl-4-boran, Toluol und Lithiumchlorid.

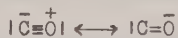


Den Stickstoffyliden entsprechend wurde ein "Borylid" mit inverser Ladungsverteilung gesucht. Die Isolierung scheiterte wohl an der rasch verlaufenden Stabilisierungsreaktion, die der Stevensumlagerung analog ist. Obwohl die isolierten Produkte nicht zur Annahme einer Borylidzwischenstufe zwingen ^{7, 8, 9)} hat sich diese Hypothese in unserem Arbeitskreis als sehr fruchtbar erwiesen.

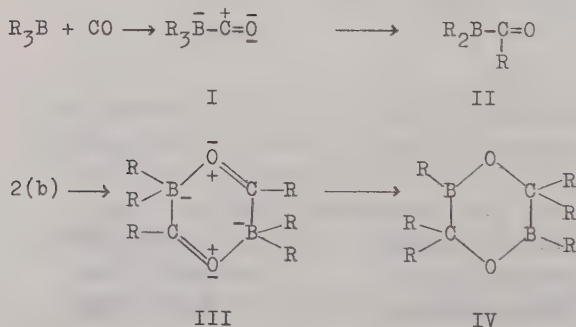
II. "Borylidzwischenstufen" durch nucleophile Addition an dreibindige Borverbindungen

Da Phosphorylene aus Triphenylphosphin und "elektrophilen Carbenen" dargestellt werden können ¹⁰⁾, erschien es aussichtsreich, durch Anlagerung "nucleophiler Carbene" an Alkyl- oder Arylborane zu relativ stabilen

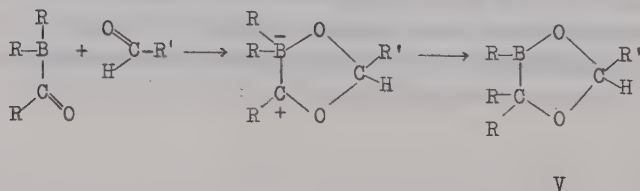
Boryliden zu gelangen. Die einfachste nucleophile Verbindung mit Carbeneigenschaften ist das Kohlenmonoxid



Umsetzung von Boralkylen mit CO unter hohem Druck liefert 2,5-Diboradioxane-1,4. Nach Hillman ¹¹⁾ beginnt die Reaktionsfolge mit der nucleophilen Addition von CO an Trialkylboran (I). Die Borylidzwischenstufe stabilisiert sich durch anionotrope Alkylwanderung in ein Acyldialkylboran (II), dieses dimerisiert sich zum 6-Ring (III), der durch erneute anionische Verschiebung eines Alkylrestes das Endprodukt (IV) liefert.

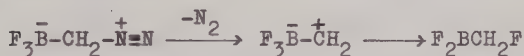


Wird die Reaktion in Gegenwart von aliphatischen Aldehyden durchgeführt, kann das monomere Umlagerungsprodukt (II) als Bora-1,3-dioxolan (V) abgefangen werden.

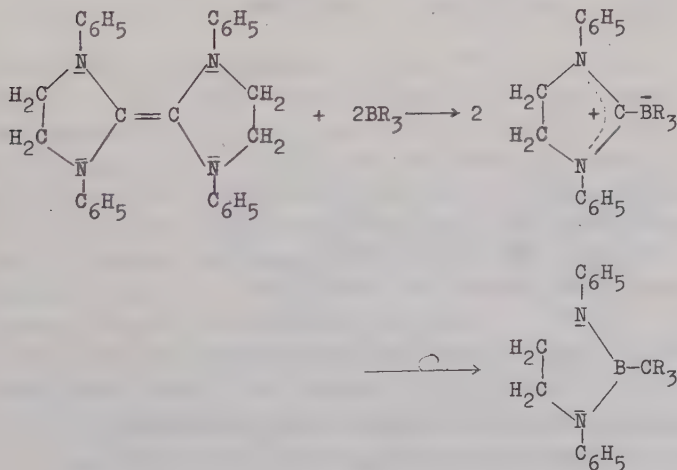


A. Burg ¹²⁾ erhielt schon früher aus CO und Diboran ein borylidartiges Produkt.

Die Addition von Diazoverbindungen an dreibindige Borverbindungen und anschließende Stickstoffabspaltung sollte ebenfalls über ylidartige Zwischenstufen verlaufen. Aus Diazomethan und Trialkylboran entsteht schließlich Polymethylen ¹³⁾. Bei der Umsetzung von Diazomethan mit Bortrifluorid läßt sich das erste Um-lagerungsprodukt der Borylidstufe fassen ¹⁴⁾.

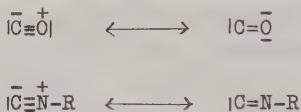


Auch die Umsetzung von Bis [1,3-diphenyl-imidazolidin]-2-yliden mit Boralkylen führt zu Stoffen, die sich als Folgeprodukte einer Borylidzwischenstufe verstehen lassen ⁸⁾.

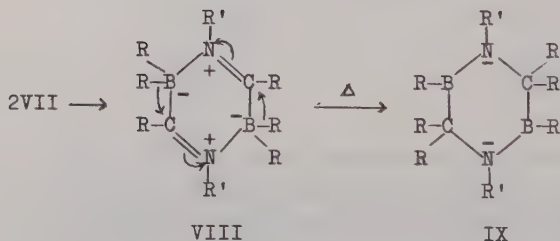
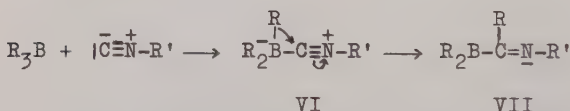


Umsetzungen von Isonitrilen mit Alkylboranen

Ähnlich wie Kohlenmonoxid sollten auch Isonitrile mit Boralkylen reagieren. Die Umsetzung mit den isoelektro- nischen Isonitrilen müßte zu borylidartigen 1:1- Addukten führen, die über das Heteroatom stabilisiert sind.



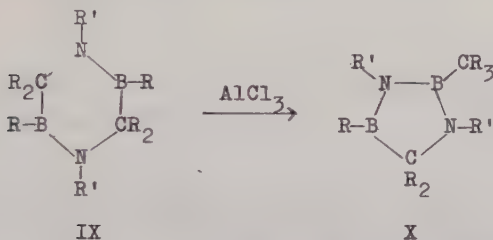
Es wurde gefunden, daß Isonitrile mit Boralkylen in einer komplexen Reaktion zu verschiedenen substituierten 2,5-Diboradihydropyrazinen der Struktur (VIII) reagie- ren 15, 16).



Das zunächst gebildete 1:1-Addukt (VI) isomerisiert sich durch anionotrope Wanderung eines Alkylrestes zum Dialkyl(iminoalkyl)boran (VII), das sofort zum 6-Ring dimerisiert (VIII). Thermisch kann eine weitere Umlage- rung erzwungen werden, die zu 1,4-Diaza-2,5-dibora-

cyclohexan führt (IX). Die Reaktion verläuft also analog der Umsetzung von BR_3 mit CO.

Die Verbindung IX wird durch wasserfreies Aluminiumchlorid zum 5-Ring (X) isomerisiert ^{17, 18}).

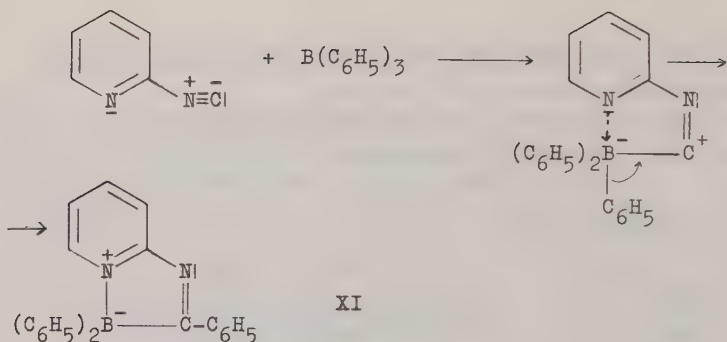


Eine weitere Isomerisierung, die zum B-N-Vierring, die J.Casanova jun. beschrieb, wurde später widerrufen ¹⁸).

Umsetzung von Isonitrilen mit Arylboranen

Setzt man Triphenylboran mit Isonitrilen um, so entstehen 1:1-Addukte als farblose gut kristallisierende Verbindungen, die mit wenigen Ausnahmen an der Luft gut haltbar sind ¹⁹). Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen einige Addukte wieder in die Ausgangskomponenten. Das Phenylisonitriladdukt, das Cyclohexylisonitriladdukt und andere liefern beim Erhitzen im Einschlußrohr unter Umlagerung und Dimerisierung Diboradihydropyrazine, analog Struktur VIII.

Im Falle des α -Pyridylisonitrils erfolgt nach Wanderung eines Phenylrestes eine intramolekulare Absättigung der Säure- bzw. Basenfunktion nach Lewis (XI).



Die oben beschriebenen 1:1-Addukte zeigen im IR-Spektrum eine scharfe Absorption bei $2225\text{--}2275\text{ cm}^{-1}$ für die Stickstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

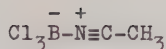
Diese gegenüber den Absorptionsbanden der eingesetzten Isonitrile um $110\text{--}120\text{ cm}^{-1}$ hypsochrom verschobenen Bandenlagen sprechen für einen ausgeprägteren Dreifachbindungscharakter. Eine Borylid-Grenzform kann also nur sehr geringes Gewicht haben.



Eine gewisse Verlagerung von Partialladungen ist allerdings anzunehmen.



In einem ähnlichen Fall ²⁰⁾ beim Additionsprodukt von Acetonitril an Bortrichlorid konnte die lineare Struktur, also sp -Hybridisierung am Kohlenstoff röntgenographisch gesichert werden.

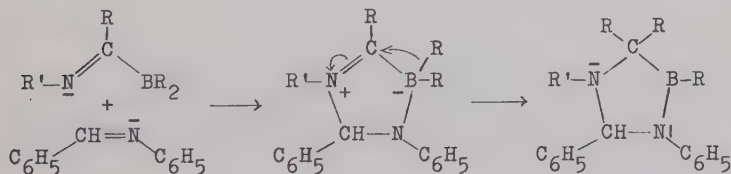


Auch hier tritt im IR-Spektrum eine deutliche kurzwellige Verschiebung der Nitrilbande auf.

III. Stabilisierung der ersten Umlagerungsprodukte durch 1,3-Cycloaddition

Die stabilen 1:1-Addukte mit Borarylen haben die postulierte Adduktzwischenstufe, vgl. VI, auch für die Umsetzung von Isonitrilen mit Boralkylen sehr wahrscheinlich gemacht. Hier scheinen sie aber nur bei tiefen Temperaturen beständig zu sein ²¹⁾.

In dem von G.Hesse und H.Witte postulierten Reaktionsablauf entstehen durch anionotrope Umlagerung α -Iminoalkylborane (VII). Diese sehr reaktionsfähigen Zwischenprodukte konnten in situ durch 1,3-Cycloaddition mit z.B. Benzalanilin abgefangen werden ²²⁾.

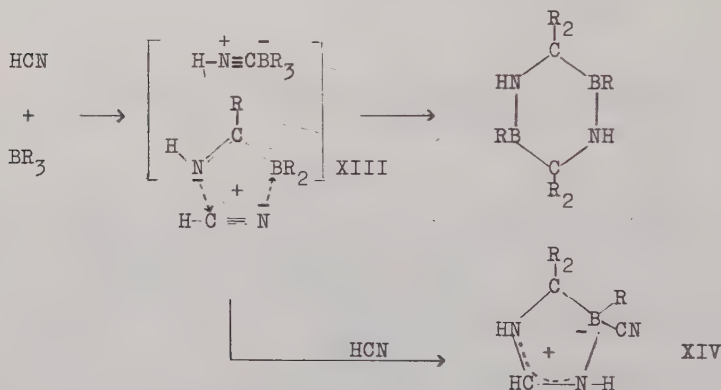


XII

Nachfolgende Umlagerung führt zu substituierten 1,3-Diaza-4-bora-cyclopentanen (XII).

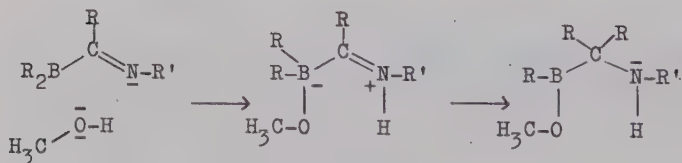
Umsetzung von Boralkylen mit Blausäure

Analog den oben beschriebenen Reaktionen läßt sich die Umsetzung von Boralkylen mit Blausäure deuten.



Neben der Abfangreaktion des umgelagerten 1:1-Adduktes mit überschüssiger Blausäure und anschließender HCN-Anlagerung findet man auch Dimerisierung von XIII zum 1,4-Diaza-2,5-diboracyclohexan-System²³⁾.

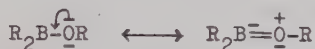
Mit protonenaciden Verbindungen reagieren die Dialkyl-(α -iminoalkyl)dialkylborane vom Typ VII ebenfalls unter 1,3-Addition. Der entstehende Komplex lagert unter anionischer Wanderung eines Alkylrestes in Alkyl-(α -aminoalkyl)borinsäureester um²⁴⁾.



J.Tanaka und J.C.Carter ²⁵⁾ haben gezeigt, daß auch die Reaktion von Diboran mit Phenylisonitril zum gleichen Ringsystem IX führt wie die Umsetzungen mit Boralkylen und Borarylen.

Es erschien interessant zu untersuchen, ob sich das oben geschilderte Reaktionsverhalten von Isonitrilen auch auf Umsetzungen mit anderen dreibindigen Borverbindungen übertragen läßt.

Orientierende Versuche mit Dialkylborinsäureestern (R_2BOR) in Äther oder Tetrahydrofuran zeigten keine Umsetzung mit Phenylisonitril. Rück-Koordination vom Sauerstoff



verringert das Elektronendefizit am Bor und erschwert dadurch einen nucleophilen Angriff ²⁶⁾.

Die entsprechenden Thioester R_2B-SR zeigen diesen Effekt nicht ²⁷⁾, ihr Reaktionsverhalten sollte eher dem der Boralkyle und Boraryle entsprechen. Ganz allgemein zeigen Bor-Schwefelverbindungen eine ausgeprägtere Reaktivität als die analogen Bor-Sauerstoffverbindungen ²⁸⁾.

Es ist Gegenstand dieser Arbeit, Reaktionen der Dialkylalkylthio- und -arylthioborane zu untersuchen.

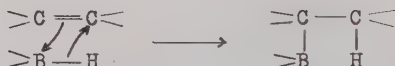
Spezieller Teil

I. Grundsätzliche Betrachtungen

Den Begriff "Thioborierung" findet man in der Literatur für die Anlagerung von Organothioboranen an Doppel- und Dreifachbindungssysteme.

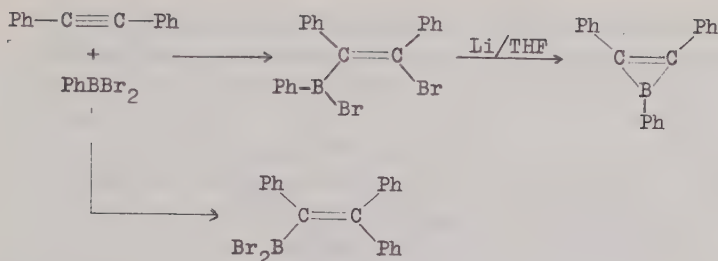


Die Bezeichnung weist auf die Analogie zur Hydroborierung hin. Man versteht darunter die Addition von Boranen an olefinische Doppelbindungen.



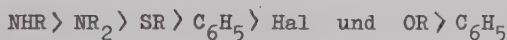
Dabei erfolgt an unsymmetrischen Alkenen die Addition cisoid und unter Erhaltung der Konfiguration formal entgegen der Markownikow-Regel, weil das dreibindige Boratom der positive Bindungspartner ist.

Ebenfalls bekannt sind Haloborierungen. Sie bestehen in einer Addition von Bor-Halogenverbindungen an Mehrfachbindungssysteme. J.J.Eich und L.J.Gonsior²⁹⁾ haben versucht, mit Hilfe dieser Reaktion substituierte Boracyclopropene darzustellen. Der B-C-C-Dreiring wurde allerdings nicht isoliert. F.Joy und M.F.Lappert³⁰⁾ haben bei der gleichen Umsetzung ein Dimerisierungsprodukt gefunden.

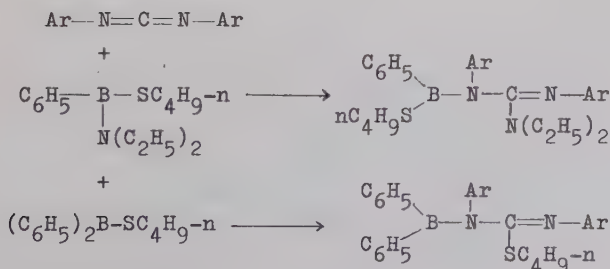
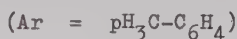


Es besteht auch die Möglichkeit, daß der Phenylrest vom Bor an das zweite Alkinkohlenstoffatom wandert. Solche Reaktionen bezeichnet man als Phenylborierungen oder allgemein als Organoborierungen. Die im allgemeinen Teil beschriebenen Reaktionen kann man unter diesen Begriff einordnen. Organoborierungen mit einfachen Olefinen sind dagegen kaum bekannt, hier kommt es meist zu Austauschreaktionen. Aminoborierungen seien nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

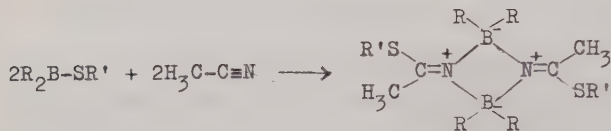
Enthält ein Boran verschiedene Substituenten, so läßt sich eine Reihenfolge der Wanderungsneigung aufstellen. R. Jefferson, M.F. Lappert et al.³¹⁾ fanden für Reaktionen mit Isocyanaten, Isothiocyanaten und Carbodiimiden folgende Reihenfolge abnehmender Wanderungstendenz:



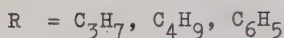
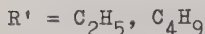
z.B.



In unserem Zusammenhang ist eine Reaktion interessant, die B.M.Mikhailow Thioborierung von Acetonitril nennt ³²⁾.

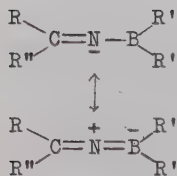
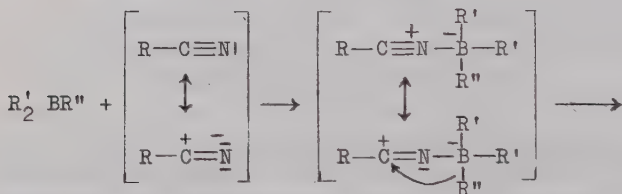


XV

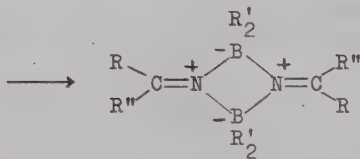


(Da cis-Addition an der $C\equiv N$ -Bindung wahrscheinlich ist, sollte die gezeichnete trans-Struktur entstehen.)

Bei dieser Reaktion kann eine Adduktzwischenstufe angenommen werden, die sich durch anionotrope Umlagerung und Dimerisierung stabilisiert.

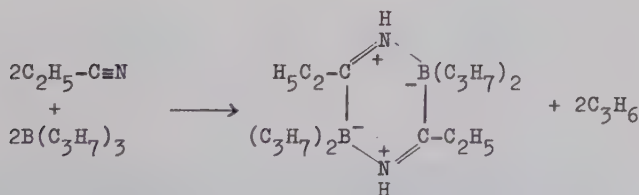


XVI



XVII

Das Boran lagert sich auch hier, wie bei der Hydroborierung und bei der Umsetzung mit Isonitril, an das negative Zentrum des Moleküls an. Auf eine monomere Zwischenstufe der Struktur XVI deutet das intermediäre Auftreten einer IR-Bande bei 1820 cm^{-1} , deren hohe Lage die Allen-Form wahrscheinlich macht. Gestützt wird diese Annahme durch Ergebnisse von V.A.Dorokhov und M.F. Lappert³³⁾, die bei der Umsetzung von tertiär-Butylnitril mit Tri-n-butyloboran ein Produkt erhielten, daß in benzolischer Lösung dimer (Struktur XVII $R'=n\text{Bu}$, $R''=H$, $R=t\text{-Bu}$), in der Dampfphase aber monomer vorliegt. Im IR-Spektrum wird eine Bande zwischen 1840 und 1850 cm^{-1} gefunden. Erhärtet wird dieser Befund durch Ergebnisse von J.R.Jennings et al³⁴⁾, die auf anderem Wege zu Verbindungen der Struktur XVI ($R'=R''=R=\text{C}_6\text{H}_5$) kamen mit IR-Banden im gleichen Bereich. Die Umsetzung von Trialkylboran mit Acetonitril führt ebenfalls zu einer Verbindung der Struktur XVII ($R'=R''=-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, $R=\text{CH}_3$ oder C_6H_5). In diesem Fall läßt sich noch eine thermische Umlagerung zum 1,3-Bis(diallylmethyl)-2,4-diallyl-1,3,2,4-diazadiboretidin durchführen^{35, 36)}. Auch für das Produkt der Umsetzung von Bortriäthyl mit Benzonitril³⁷⁾ wird die Struktur XVII ($R'=\text{C}_2\text{H}_5$, $R''=H$, $R=\text{C}_6\text{H}_5$) angegeben. D.S.Matteson³⁸⁾ weist darauf hin, daß dieser Befund im Widerspruch zu Ergebnissen von E.Horn³⁹⁾ steht, der bei der Umsetzung von Propionitril mit Tripropylboran ein Derivat des Diaza-dibora-cyclohexadiens erhielt (XVIII).

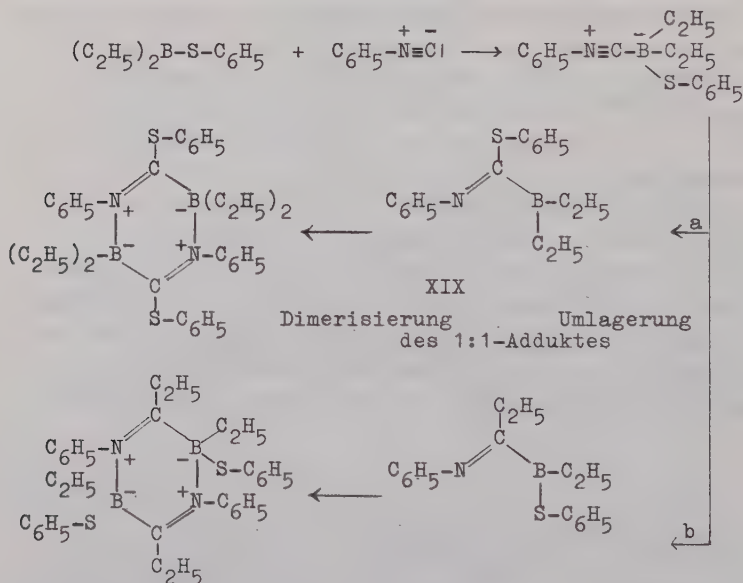


XVIII

Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß Boralkyle und Dialkyl(alkylthio)borane mit Nitrilen zu analogen Verbindungen reagieren, und daß außerdem Umsetzungen von Boralkylen mit Nitrilen wie mit Isonitrilen nach weitgehend ähnlichen Mechanismen ablaufen.

Reaktion von Diäthyl(phenylthio)boran mit Phenylisonitril

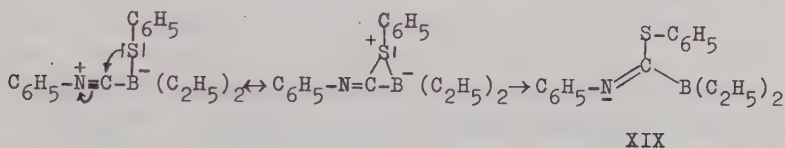
Das bisher beschriebene Reaktionsverhalten von Organoborane mit Kohlenstoff-Stickstoff-Dreifachbindungssystemen ließ für die Umsetzung von Diäthyl(phenylthio)boran mit Phenylisonitril folgende Möglichkeiten erwarten:



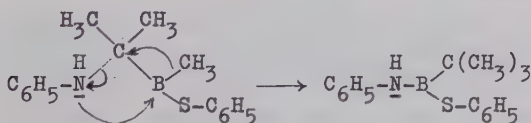
Der skizzierte Reaktionsverlauf sollte zum bekannten 2,5-Dibora-dihydropyrazin-System führen, mit der Möglich-

keit, die leichte Substituierbarkeit des C_6H_5 -S-Restes zur Darstellung neuer Derivate des sehr stabilen Ring-systems auszunutzen.

Der Reaktionsweg (a) erschien von vornherein wahrscheinlicher, denn ein möglicher Dreiringübergangszustand sollte die Wanderung eines Thiophenolatrestes begünstigen.



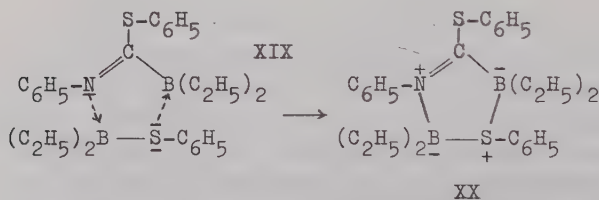
G.Bittner ^{19a)} diskutiert ähnlich für die Wanderung eines p-Dimethylaminophenylrestes einen Phenoniumübergangszustand. Die "Wanderungsordnung" von R.Jefferson und M.F.Lappert ³¹⁾ (vgl. S. 13) gibt leider keine Auskunft über die Wanderungsneigung von Alkylresten. Ihr ist in diesem Zusammenhang nur zu entnehmen, daß der R-S-Rest leichter wandert als der Phenylrest. Einen Hinweis, der unsere Überlegungen stützt, gibt die Thio-borierungsreaktion von Acetonitril. Dort wandert der Thioalkylrest, nicht der Alkylrest, es entsteht Verbindung XV. Andererseits findet P.Mischke ²⁴⁾ bei der Bildung eines Anilinoborans durch thermische Umlagerung die Wanderung eines Methylrestes:



Bei der analogen Äthylverbindung gelingt die Umlagerung überraschenderweise auch nicht unter drastischen

Bedingungen. Für die Wanderung wird ein B-C-N-Dreiringübergangszustand angenommen, der die Entstehung der thermodynamisch stabileren C-C- und B-N-Bindung ermöglicht. In unserem Fall einer linearen $\text{-N}\equiv\text{C-B-}$ Struktur sollte auf Grund des erwähnten, energetisch günstigen Sulfoniumübergangszustandes der $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-}$ Rest wandern. Angaben über die Bindungsenergie der B-S-Bindung differieren stark: Es werden 100 kcal pro Mol ⁴⁰⁾ aber auch 83 und 68,5 kcal ^{40a)} genannt.

Die eingangs beschriebenen Abfangreaktionen der α -(N-Phenylimino)alkylborane durch 1,3-Cycloaddition zu XII und XIV zeigen, daß die Dimerisierung nicht die einzige Stabilisierungsmöglichkeit ist (vgl. auch Struktur XI und ⁴¹⁾). Eine weitere Möglichkeit, die bisher noch nicht beobachtet wurde, sollte darin bestehen, daß sich ein zweites Molekül Diäthyl(phenylthio)boran an das α (N-Phenylimino)boran anlagert.



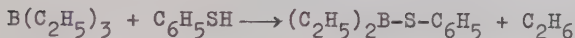
Der Imin-Stickstoff besitzt ein freies Elektronenpaar für einen nucleophilen Angriff und am Boratom steht ein nucleophiles Zentrum zur Verfügung. Die gewinkelte Struktur erleichtert zudem sterisch die Anlagerung des zweiten Moleküls der Ausgangsverbindung. Bei der Reaktion von Blausäure mit Trialkylboranen liegen vergleichbare Verhältnisse vor, dort konkurrieren Dimerisierung des umgelagerten 1:1-Adduktes und die Anlagerung eines zweiten Moleküls Blausäure. Welcher Reaktionsweg tatsächlich beschritten wird, konnte durch die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen klar gezeigt werden.

II. Beschreibung der Umsetzungen

A) Darstellung der Thioborinate

Die in den folgenden Umsetzungen verwendeten Thio-
borane $(C_2H_5)_2B-S-C_6H_5$ und $(C_2H_5)_2B-S-C_2H_5$ wurden aus
Triäthylboran und Thiophenol bzw. Äthanthiol nach ei-
ner Methode von B.M.Mikhailov ⁴²⁾ dargestellt. Da die
Phenylverbindung offenbar noch nicht beschrieben wurde,
soll sie kurz charakterisiert werden.

Thiophenol und Bortriäthyl reagieren beim langsamen
Erhitzen auf 110-120°C im Laufe einiger Stunden zum
gewünschten Diäthyl(phenylthio)boran in ca. 70 % Aus-
beute



(bzw. $C_2H_4 + H_2$)

In einer neueren Veröffentlichung teilt B.M.Mikhailov ⁴³⁾
mit, daß solche Reaktionen durch Spuren Peroxyde kataly-
siert werden. Durch Vakuumdestillation läßt sich die
Verbindung gut von nicht umgesetzten Ausgangsverbin-
dungen und höher siedenden Anteilen abtrennen. Wahr-
scheinlich handelt es sich dabei um Disproportionie-
rungsprodukte.

Diskussion des H-KMR-Spektrums und des IR-Spektrums von Diäthyl(phenylthio)boran

Das Kernresonanzspektrum von $(C_2H_5)_2B-SC_6H_5$, ohne
Lösungsmittel aufgenommen, zeigt zwei komplexe Signal-
gruppen, die um $\tau = 2,9$ und $\tau = 9$ zentriert sind, im
Verhältnis 1:2. Das Signal zwischen $\tau = 8,5$ und $9,5$

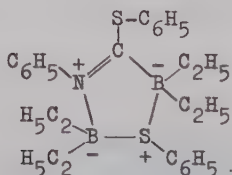
für die 10 aliphatische Protonen gleicht in Lage und Form dem des Bortriäthyls. Methylen- und Methylprotonen sind nicht getrennt.

Charakteristisch im IR-Spektrum ist eine starke Bande bei 895 cm^{-1} , die wir der B-S-Streckschwingung zuordnen. R.H.Cragg und M.F.Lappert ⁴⁴⁾ geben den Bereich von $890\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ für die B-S-Streckschwingung an.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_3\text{B}$ zeigt ein Triplet bei $947, 916$ und 897 cm^{-1} . M.F.Hawthorne ²⁷⁾ gibt an, daß Dialkyl(alkylthio)borane außerdem im Bereich von $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ starke Absorptionen zeigen. In unserem Fall beobachtet man bei $1120, 1100$ und 1080 cm^{-1} ein intensives Triplet von Banden.

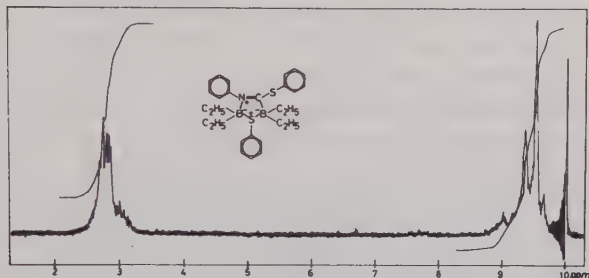
B 1) Umsetzung von Phenylisonitril mit
Diäthyl(phenylthio)boran

Zu einer Lösung von zwei Mol Diäthyl(phenylthio)boran $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B-S-C}_6\text{H}_5$ in Diäthyläther tropft man bei 0°C eine Lösung von 1 Mol Phenylisonitril. Schon gegen Ende der schwach exothermen Reaktion fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Er wurde unter Stickstoff aus Diäthyläther umkristallisiert (Ausbeute 95 %).



Diskussion der Spektren

a) H-KMR-Spektrum von XX



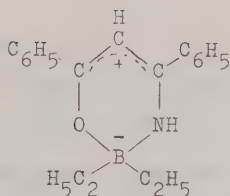
160 mg in 400 μ l CCl_4 u. 200 μ l DCCl_3

Das H-KMR-Spektrum von XX zeigt nur zwei Signalgruppen bei $\tau = 2,4-3,2$ für aromatische Protonen und bei $\tau = 8,9-9,8$ für aliphatische Protonen mit zwei Spitzen bei $\tau = 9,3$ und $\tau = 9,5$. Aus der Integration ergibt sich ein Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen wie 3:4, was einem sinnvollen Protonenverhältnis von 15:20 entspricht. Dadurch wird bestätigt, daß sich zwei Moleküle Diäthyl(phenylthio)boran mit nur einem Molekül Phenylisonitril umgesetzt haben. Es bildet sich also nicht, wie zunächst diskutiert, ein 1:1- bzw. 2:2-Addukt der Komponenten. Es fällt auf, daß das Signal der Äthylgruppen gegenüber dem des eingesetzten Thioborans um 0,3-0,5 ppm nach höherem Feld verschoben ist. Dies ist, wie später dargelegt wird, immer dann der Fall, wenn das Bor im tetravalenten Zustand vorliegt. Ferner zeigt das Fehlen eines Quartetts unter $\tau = 9$ für die Methylenprotonen einer C-Äthylgruppierung, daß keine Umlagerung der Äthylgruppen eingetreten

ist. Alle vier Äthylgruppen sitzen demnach an den beiden Boratomen. Da weiterhin im IR-Spektrum keine Absorptionsbande einer $C\equiv N$ -Dreifachbindung auftritt, läßt sich bereits aus den bisherigen Angaben ein Reaktionsverlauf ableiten, der die Wanderung einer S-Phenylgruppe beinhaltet. Die relativ geringe Breite des B-Äthylgruppensignals, vergleichbar dem des eingesetzten Borthioesters, kann man eigentlich nur verstehen, wenn man annimmt, daß beide Boratome in gleichartigem Bindungszustand vorliegen.

Die Verschiebung des Äthylgruppensignals im H-KMR-Spektrum unserer Verbindung nach höherem Feld zeigt, wie erwähnt, das Vorliegen vierbindiger Boratome an. Die Ursache der Hochfeldverschiebung bei solchen Verbindungen soll kurz dargestellt werden. Infolge der geringeren Elektronegativität des Bors im Vergleich zum Kohlenstoff erhöht sich die Abschirmung der benachbarten Methylenprotonen, sie erscheinen daher bei höherer Feldstärke. Im Falle des Bortriäthyls liegen sie nahezu an der gleichen Stelle wie die Methylprotonen bei $\tau = 8,9$ ⁴⁵⁾. Dagegen erscheinen die Methylenprotonen in Lithiumtetraalkylboranaten mit einer negativen Ladung am Bor sogar bei wesentlich höherem Feld als die Methylprotonen. R.Damico ⁴⁶⁾ findet die Methylenprotonen in den erwähnten Boranaten bei $\tau = 10,3-10,5$, sie sind also um 1,6 bis 1,8 ppm gegenüber der Lage in Kohlenwasserstoffen verschoben. In unserem Fall (XX) beträgt die Verschiebung allerdings nur ca. 0,4 ppm. Bei den substituierten 2,5-Dibora-dihydropyrazinen (VIII) liegen die Methylenprotonen zusammen mit den Methylprotonen bei $\tau = 8,4-10$, also ähnlich wie in unserer Verbindung.

Eine vergleichbare Lage wird auch für die Äthylprotonen einer Verbindung von R.Köster und W.Frenzl ⁴⁷⁾ angegeben: $\tau = 9,12$ und $9,48$.



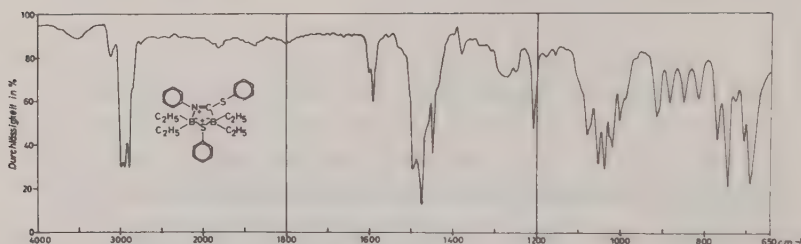
In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß die Lage der Äthylprotonen in Diäthyl(phenylthio)boran mit der Lage der Protonen im Bortriäthyl praktisch übereinstimmt. Dies zeigt an, daß im Dialkyl(phenylthio)boran fast keine Rückbindung der p- bzw. d-Elektronen des Schwefels vorliegt, wie es bei den analogen Borsäureestern der Fall ist. B¹¹-Resonanzuntersuchungen machen diesen Sachverhalt noch deutlicher. M.F.Hawthorne ²⁷⁾ hat die B¹¹-chemischen Verschiebungen einiger trigonaler Boran-Derivate verglichen.

	<u>$\delta_x \cdot 10^{-6}$</u>
B(CH ₃) ₃	-68,2
n-BuB(SBu-n) ₂	-51,3
B(SBu-n) ₃	-47,9
n-BuB(OH) ₂	-14,3
B(OCH ₃) ₃	0

Bei unseren Verbindungen wurde bislang auf die Aufnahme von B¹¹KMR-Spektren verzichtet.

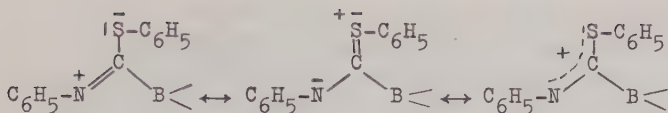
Die geringe Rückbindung in den Thioboranan ist eigentlich die Voraussetzung für das Gelingen der elektrophilen Addition an Isonitrile.

b) IR-Spektrum von XX



in KBr

Im IR-Spektrum von XX liegt die B-S-Streckschwingung bei $910\text{--}915\text{ cm}^{-1}$, sie ist gegenüber der der Ausgangsverbindung um $10\text{--}15\text{ cm}^{-1}$ kurzwellig verschoben. Bei den benachbarten Banden 880 , 845 und 815 cm^{-1} handelt es sich wahrscheinlich um Gerüstschwingungen. Ferner zeigt das Spektrum eine stark gegliederte Bande zwischen 1100 und 1000 cm^{-1} . Eine ähnlich intensive Absorption zeigt das Diäthyl(phenylthio)boran zwischen 1150 und 1050 cm^{-1} . Wir ordnen sie ebenen aromatischen C-H rocking Schwingungen zu. Bei 1600 cm^{-1} bzw. 1590 cm^{-1} findet man die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ Banden der N-Phenyl- und der S-Phenylgruppierung. Neben einer scharfen Bande bei 1450 cm^{-1} (δCH_2 der B-Methylengruppen) liegt bei 1472 cm^{-1} eine starke Absorption, die wir der $\text{C}=\text{N}^+$ -Doppelbindung zuordnen, obwohl sie sehr tief liegt. In den 2,5-Dibora-dihdropyrazinen liegt die entsprechende Bande bei 1560 cm^{-1} . Der Grund für diese ungewöhnliche Lage ist in der Tatsache zu finden, daß in unserem Fall die $\text{C}=\text{N}^+$ -Bande nicht isoliert ist, sondern durch Mesomerie im $(\text{N}=\text{C}-\text{S})^+$ -System erniedrigt wird.



Die Bande bei 2820 ist charakteristisch für C-H-Valenzschwingungen von CH_2 -Gruppen in α -Stellung zum vierbindigen Bor. R.Damico ⁴⁶⁾ gibt für diese Bande in Tetraalkylboranaten 2770 cm^{-1} an. Die Verschiebung gegenüber der normalen ν_{CH_2} -Bandenlage ist in Verbindung XX also geringer. Es besteht eine Parallelität zur geringeren Hochfeldverschiebung im H-KMR-Spektrum.

c) Massenspektrum von XX

Das Molekülion erscheint mit sehr geringer Intensität bei $m/e=459$. Der Peak $(M-29)^+$ ist stärker ausgeprägt. Die Intensitätsverhältnisse des Isotopenclusters von 1:8:16 zeigen, daß das Bruchstück zwei Boratome enthält (entsprechend einem Gehalt von 19,2 % ^{10}B im natürlichen Isotopengemisch). Ebenfalls zwei Boratome enthält das Ion bei $m/e=350$ ($M-109 \hat{=} \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$). Stark treten die Ionen der beiden Ausgangskomponenten bei $m/e=178$ für $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ und bei $m/e=103$ für $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \equiv \text{C}$ hervor. Basepeak des Spektrums ist $m/e=149$ ($178-29$) bzw. $m/e=150$ ($178-28$).

Eigenschaften der Verbindung XX

Die hohen Intensitäten der Ionen $m/e=103$ ($\hat{=} \text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \equiv \text{C}$) und $m/e=178$ ($\hat{=} (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$) im Massenspektrum von XX überraschen zunächst, werden aber durch andere Eigenschaften der Verbindung verständlich. Erhitzt

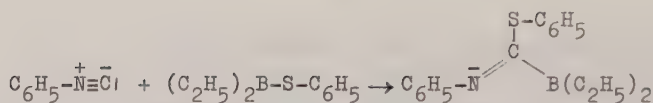
man die Substanz im Reagenzglas, so kann man den typischen Isonitrilgeruch wahrnehmen. Die Zersetzung läuft offenbar teilweise in Umkehrung der Bildungsreaktion. Erwärmt man XX schwach in Pyridin, so zeigt das IR-Spektrum der Mischung die $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bande des Phenylisonitrils. Die Base ist offenbar im Stande, das Isonitril aus der Bindung an den Borthioester zu verdrängen. Die gleiche Erscheinung beobachtet G. Bittner¹⁹⁾ bei den 1:1-Addukten mit Bortriphenyl. Wenn man die Verbindung XX in einer Destillationsapparatur im Hochvakuum (0,001 Torr) bis kurz über den Schmelzpunkt erhitzt, so schlägt sich in der angeschlossenen Kühlfalle bei ca. -195°C eine Substanz nieder, die beim Auftauen flüssig wird, dann aber bald wieder erstarrt. Das IR-Spektrum des Niederschlags ist mit dem der eingesetzten Verbindung identisch. Eine Sublimation über den langen Destillationsweg ist bei dem hohen Molekulargewicht (459) der Verbindung ausgeschlossen. Wasserkühler und Vorlage der Apparatur enthielten keine sublimierte oder destillierte Substanz.

Dieses Verhalten legt den Verdacht auf ein lockeres Addukt nahe. Die gefundene Rückspaltung in die Ausgangskomponenten erscheint auf den ersten Blick mit der vorgeschlagenen Struktur XX unvereinbar, da sie die Rückwanderung eines Thiophenolatrestes an das Bor beinhaltet. Retrohydroborierungen sind wohl bekannt⁴⁸⁾. Interessanterweise finden B.M. Mikhailov und J.N. Bubnov genau den gleichen Effekt am Thioborierungsprodukt von Acetonitril (XV). Auch hier läßt sich die Verbindung unter Rückwanderung des R-S-Restes in die Ausgangsverbindung spalten. Wegen der vollständigen Umkehrbarkeit wird diese Reaktion sogar als Reinigungsmethode für Dialkyl-thioborinsäureester empfohlen³²⁾.

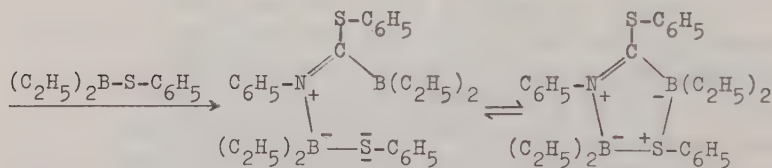
Die farblose, gut kristallisierende Verbindung XX (Fp. 104°) entsteht bei der Umsetzung mit 95 % Ausbeute. Sie ist an der Luft recht stabil, im Sonnenlicht verfärbt sie sich gelblich. Die Verbindung XX riecht ständig schwach nach Thiophenol und Isonitril. Eine offene Probe war jedoch nach 8 Wochen noch praktisch unverändert, wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigte. Eine Gewichtskontrolle der Probe wurde allerdings nicht durchgeführt. Die Verbindung XX ist in unpolaren Lösungsmitteln gut, in polaren schwerer löslich. Beim Umkristallisieren aus Methanol treten Verluste auf. Durch längeres Kochen in Methanol wird die Verbindung vollständig zerstört. Auch mit Acetonitril reagiert die Verbindung langsam. Durch Umkristallisieren aus Diäthyläther unter Stickstoff wurde analysenreine Substanz erhalten. Ätherlösungen sind allerdings besonders lichtempfindlich. Die Analysenwerte (C,H,N,S) bestätigen die Summenformel. Eine osmotrische Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol und HCCl_3) lieferte nicht den erwarteten Wert. Es wurden Werte zwischen 364 und 300 gefunden, dies muß nicht für eine oxydative oder solvolytische Spaltung sprechen. Wahrscheinlicher ist, daß bei der Meßtemperatur (37°C) der Komplex teilweise in die Ausgangskomponenten gespalten wird.

Zusammenfassung der Strukturuntersuchung von XX

Die bisher beschriebenen Untersuchungen sichern die vorgeschlagene Struktur XX, für die folgender Bildungsweg vorgeschlagen wird:



XIX



XXA

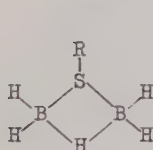
XX

Die Entscheidung zugunsten der cyclischen Sulfonium-Struktur und gegen die offenkettige Form XXA fällt auf Grund folgender Befunde:

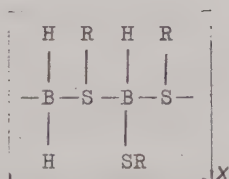
- 1) Eine Verbindung mit einem dreibindigen Boratom, wie in Struktur XXA, das zudem das zweite Molekül Diäthyl(phenylthio)boran als labiles Iminaddukt gebunden hätte, sollte sich an der Luft in kurzer Zeit zersetzen. Unsere Verbindung ist jedoch auffallend stabil.
- 2) Die sterische Anordnung in XIX bietet sich für eine 1,3-Addition geradezu an. Die entstehende zweite B-S-Bindung, durch Beteiligung eines freien Elektronenpaares vom Schwefel, muß relativ leicht lösbar sein, wie die reversible Spaltung von XX auch bestätigt.
- 3) Das relativ schmale Signal für die Äthylprotonen im H-KMR-Spektrum zeigt, daß sämtliche Protonen sich in gleicher elektronischer Umgebung befinden. Ein unstrukturiertes schwaches Signal im gezeigten Spektrum (s.S. 21) um $\tau = 9$, das im Spektrum einer anderen Probe fast ganz fehlt, deutet durch seine

Lage auf die Anwesenheit geringer Mengen Diäthyl-(phenylthio)boran hin, das durch Spaltung aus dem Komplex entstanden ist, wie die Integration beweist.

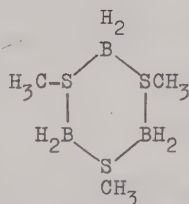
Komplexe mit Sulfoniumstruktur, wie in XX, sind durchaus bekannt. Das Bortrimethyl-Dimethylsulfid-Addukt ist sogar stabiler als das analoge Ätheraddukt ⁴⁷⁾. Als Grund hierfür wird eine $d\pi-p\pi$ -Wechselwirkung angegeben. L.Muttart ⁵⁰⁾ konnte durch B^{11} KMR-Spektren eine $>S-R$ -Brückenbindung bei Verbindung XXII sichern.



XXII



XXIII



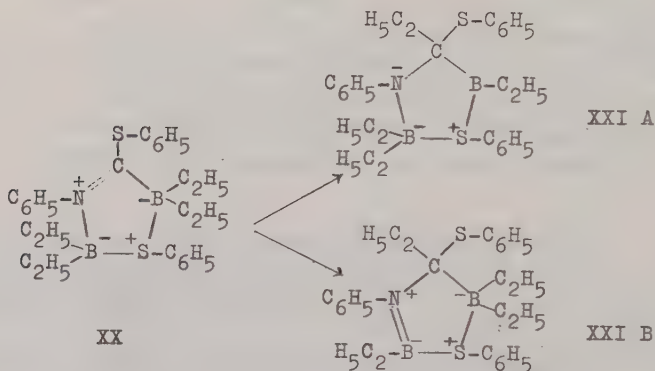
XXIV

Substanz XXIII aus Diboran und Äthanthiol besitzt keine BH-Brücken mehr. Das H-KMR-Spektrum der Verbindung XXIV zeigt für die Methylprotonen ein Signal in normaler Lage bei $\tau = 7,86$. H^1 -Kernresonanzuntersuchungen an Bor-Dialkylsulfid-Komplexen in der Gasphase ⁵¹⁾ zeigen, daß die Komplexe unter diesen Bedingungen weitgehend in die Ausgangskomponenten zerfallen. Dagegen sind die Komplexe aus Bortriphenyl und Dimethyl- bzw. Diisopropylsulfid sehr stabil ^{52, 53)}.

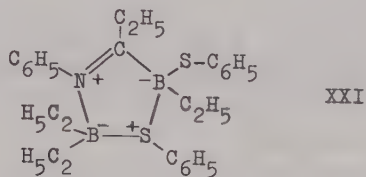
B 2) Thermische Umlagerung von XX

Erhitzt man Verbindung XX unter Stickstoff im Einschlußrohr zwei Stunden auf 120°C , so erhält man eine neue

Verbindung mit der gleichen Bruttozusammensetzung in ungefähr 70 % Ausbeute. Nach unseren Erfahrungen kamen für diese thermische Umlagerung zwei Möglichkeiten in Betracht.

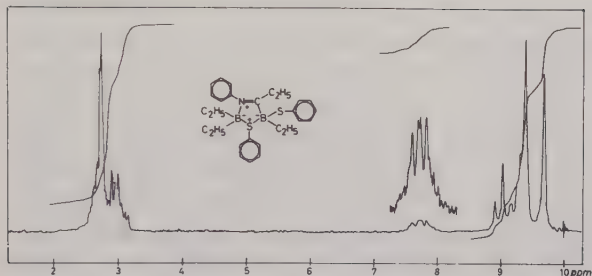


Die Strukturuntersuchungen zeigen jedoch, daß keine der beiden Strukturen zutrifft. Vielmehr handelt es sich um eine isomere Verbindung, in der gegenüber XX die C-ständige S-Phenylgruppe gegen eine Äthylgruppe vom benachbarten Bor ausgetauscht ist.



Strukturvermittlung

a) H-KMR-Spektrum von XXI

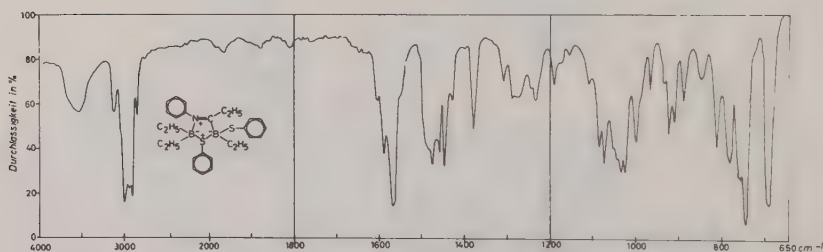


108 mg in 350 μ l CCl_4

Das H-KMR-Spektrum zeigt ein Multiplett zwischen $\tau = 8,7$ und $9,9$, zentriert um $\tau = 9,4$ und $9,7$ für insgesamt 18 ($15+3$) aliphatische Protonen. An der linken Flanke der Signalgruppe erkennt man ein Triplet. Das zugehörige Quartett zwischen $7,4$ und $8,1$ ist verzerrt und in sich aufgespalten, zeigt aber die gleiche Kopplungskonstante. Die Integration ergibt zwei Protonen von magnetischer Nichtäquivalenz. Bei dem Quartett handelt es sich um die Methylenprotonen des gewanderten, jetzt C-ständigen Äthylrestes. Zwischen $\tau = 2,5$ und $3,3$ liegt das Signal für 15 aromatische Protonen. Das KMR-Spektrum spricht also eindeutig für die Wanderung einer Äthylgruppe vom Bor zum Kohlenstoff. Die chemische Verschiebung des Methylenquartetts zu relativ tiefem Feld beweist, daß die Äthylgruppe nicht an einem sp^3 -Kohlenstoff sitzt, wie es in den Strukturen XXIA und XXIB der Fall wäre. Die Lage stimmt überein mit der entsprechender

Protonen in Verbindung VIII mit $R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5$ (s.S.6). Die C=N-Doppelbindung ist demnach erhalten geblieben. Die Rückwanderung des S-Phenylrestes läßt sich aus der Resonanz der aromatischen Protonen nicht erkennen.

b) IR-Spektrum von XXI



4 mg in 1 g KBr

Das IR-Spektrum der umgelagerten Verbindung zeigt bei 2820 cm^{-1} die charakteristische CH_2 -Valenzschwingung der B- CH_2 -Gruppierung. Bei 1598 cm^{-1} und 1583 cm^{-1} liegen die Banden der N-Phenyl- bzw. der S-Phenylgruppe. CH_2 -Deformationsschwingungen absorbieren hier bei $1465\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$. Eine starke neue Bande bei 1561 cm^{-1} ordnen wir der C=N-Doppelbindung zu. Die hypsochrome Verschiebung um 89 cm^{-1} gegenüber der Lage in XX ist plausibel begründet in der Rückwanderung des S-Phenylrestes, und der damit verbundenen Aufhebung der Mesomeriemöglichkeit der C=N-Bindung durch Beteiligung des Schwefels. In Verbindung VIII ($R=C_2H_5$, $R'=C_6H_5$) liegt $\nu_{C=N}$ bei 1560 cm^{-1} . Das IR-Spektrum beweist also Struktur XXI.

c) Massenspektrum von XXI

Das Massenspektrum der thermisch umgelagerten Verbindung XXI zeigt nur einen sehr schwachen Molekülpeak bei $m/e=459$. Bei $m/e=430$ ($M-29\Delta \cdot C_2H_5$) erscheint ein Fragment-Ion mit zwei Boratomen, wie die Intensitätsverteilung im Isotopencluster zeigt (vgl. S. 25). Charakteristisch sind ferner die Ionen bei $m/e=382$ ($M-77\Delta \cdot C_6H_5$) und bei $m/e=350$ ($M-109\Delta \cdot SC_6H_5$). Basepeak des Spektrums ist $m/e=178$ $[(C_2H_5)_2B-S-C_6H_5]$, sehr stark sind noch die Ionen bei $m/e=150$ und 149 ($178-28$ bzw. -29). Einen deutlichen Isonitrilpeak, wie im Spektrum der Verbindung XX, findet man nicht. Dies ist verständlich, denn nach der Wanderung eines Äthylrestes an den Isonitrilkohlenstoff ist eine thermische Rückspaltung in das Isonitril nicht zu erwarten.

Außer den aufgeführten, durch die Struktur XXI erklärbaren Bruchstücken zeigt das Massenspektrum noch Ionen, die auf die Anwesenheit eines 2:2-Adduktes deuten. Dessen Molekulion bei $m/e=562$ ist zwar nicht erkennbar, doch das Ion bei $m/e=453$, das nicht durch Eliminierung von 6 Masseneinheiten aus dem Molekülpeak ($m/e=459$) des 2:1-Adduktes XXI hervorgehen kann, läßt sich durch Abspaltung eines C_6H_5-S -Restes aus dem 2:2-Addukt erklären. Aus dem Peak $m/e=453$ geht durch $\cdot C_2H_5$ -Eliminierung das Ion $m/e=423$ hervor, wie ein metastabiler Peak bei $m/e=396$ belegt. Auffällig ist weiterhin, daß die Intensität der Peaks, die auf ein 2:2-Addukt deuten, mit zunehmender Verweilzeit der Probe im Spektrometer ($80^\circ C$) wächst. Da eine analysenreine Substanz für das Massenspektrum verwendet wurde, muß wohl in der Elektronenstoßquelle des Massenspektrometers oder beim Verdampfungsprozeß ein Zerfall und eine Neugruppierung der Teile eintreten. Der Versuch, durch nochmalige thermische

Behandlung aus XXI ein 2:2-Addukt in faßbarer Menge zu gewinnen, führte zu keiner definierten Verbindung.

Allgemein sind die Intensitätsverhältnisse der Bruchstückionen sehr stark abhängig von der Verdampfungs- bzw. Ionenquellentemperatur und ebenso von der Verweilzeit des Probedampfes in der Ionenquelle des Massenspektrometers. Aus diesem Grunde erscheint eine exakte Angabe der Peakintensitäten fragwürdig.

Die wechselnden Peakintensitäten und das Erscheinen von Bruchstücken außerhalb eines vernünftigen Fragmentierungsschemas zeigt die thermische Labilität der Verbindung XXI. Ähnliches gilt auch für Verbindung XX.

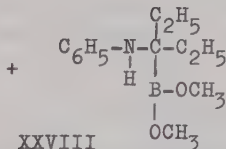
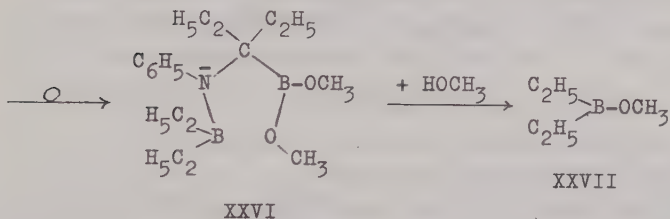
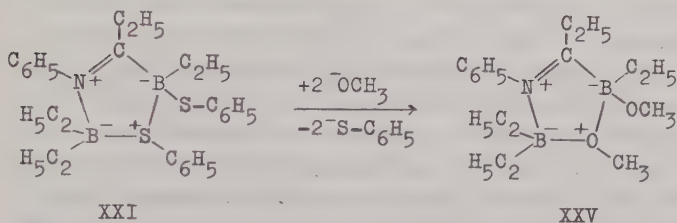
Eigenschaften der Verbindung XXI

Die umgelagerte Verbindung schmilzt bei 90°C. Aus Nitromethan läßt sie sich gut umkristallisieren. In Methanol ist sie ebenfalls relativ schwer löslich, wird aber in der Hitze langsam zersetzt. In vielen Lösungsmitteln ist Verbindung XXI besser löslich als Verbindung XX, besonders gut löslich ist sie in Aceton, Diäthyläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Im kristallinen Zustand ist auch Verbindung XXI stabiler als in Lösung. Die Elementaranalyse (C,H,N,S) bestätigt die Summenformel. Eine osmotrische Molekulargewichtsbestimmung ergab einen um 4,7 % zu niedrigen Wert.

B 3) Abbau der Verbindung XXI

Kocht man die umgelagerte Verbindung XXI mit Methanol und zwei Mol Natriummethylat pro Mol eingesetzter Verbindung, so werden zwei Mol α -Naphenolat und ein

Mol Alkylborsäureester erhalten. Außerdem fällt eine Base an, für die folgende Bildungsreaktion diskutiert wird (Ausbeute 63,5 %):



Borthioester lassen sich allgemein leicht mit Alkoholen in die entsprechenden Ester überführen (42, 44). Der erste Reaktionsschritt besteht auch hier in einem Austausch der beiden S-Phenylreste gegen zwei O-Methylgruppen zur Zwischenverbindung XXV. Beim Abbau der N-Methylverbindung XXXI (s.S. 48) kann eine Substanz dieser Struktur isoliert werden (XXXII). Unterstützt durch die Fähigkeit des N-Phenylrestes, Elektronen aufzunehmen, kommt es unter Aufrichtung der C=N-Doppel-

bindung zu einer Positivierung des Kohlenstoffs, die eine synchrone Wanderung eines B-Äthylrestes veranlaßt. Da die B-O-Bindung wesentlich fester ist als die B-C-Bindung, versteht man, daß der Äthylrest und nicht der H_3C-O -Rest wandert. Ein entsprechendes Verhalten hat P.Mischke ²⁴⁾ bei der Anlagerung von Methanol an α -(N-Phenylimino)alkylborane gefunden (vgl. S. 10). Dort erfolgt Umlagerung unmittelbar nach der Anlagerung. Über Struktur XXVI entsteht durch Methanolyse die Base XXVIII. Die Spaltung von Aminoboranen mit Alkoholen $XXVI \rightarrow XXVIII$ ist eine allgemeine Reaktion, wenn sie auch selten durchgeführt wird, da Aminoborane schwerer zugänglich sind als Borsäureester ⁵⁷⁾. Die Reaktion steht auch in Einklang mit der von D.W.Aubry und M.F.Lappert ⁵⁸⁾ aufgestellten "Verdrängungsordnung"

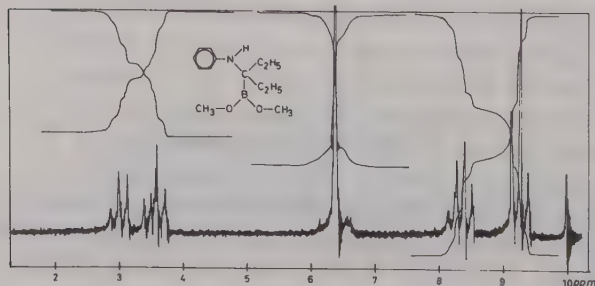


Die links stehenden Gruppen verdrängen die mehr rechts stehenden aus ihrer Bindung an Bor.

Die entstandene Base XXVIII ist leicht zersetzlich. Sie geht offenbar unter Verseifung und Methanolabspaltung in polymere Substanzen über.

Strukturermittlung

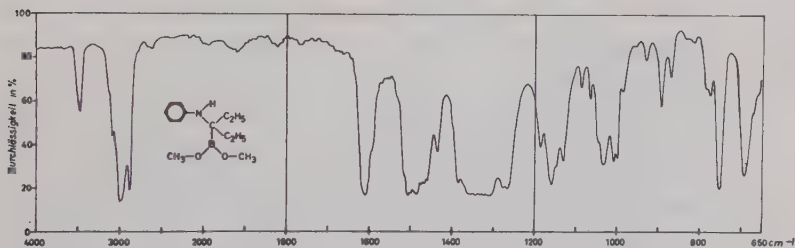
a) H-KMR-Spektrum von XXVIII



90 mg in 300 μ l CS_2

Das H-KMR-Spektrum zeigt ein Triplett zwischen $\tau = 9,45$ und $8,8$, daneben ein Quartett zwischen $\tau = 8,6$ und $8,0$ mit der gleichen Kopplungskonstante. Die Signale sind infolge magnetischer Inäquivalenz aufgespalten. Die Integration ergibt insgesamt 10 Protonen der beiden C-Äthylgruppen. Bei $\tau = 6,45$ findet man das Singulett der beiden B-OCH₃ Gruppen, unmittelbar daneben bei $\tau = 6,65$ liegt das breite Signal des Anilinprotons. Die Integration ergibt zusammen 6,3 (ber. 7 Protonen). Teilweise Polymerisation (s.o.) erklärt das etwas zu schwache Signal. Gibt man Spuren HCL in das Meßröhrchen, so verschwindet das Aminproton durch Salzbildung. Zwischen $\tau = 3,8$ und $2,7$ befindet sich das sehr stark aufgespaltene Signal der 5 aromatischen Protonen.

b) IR-Spektrum von XXVIII

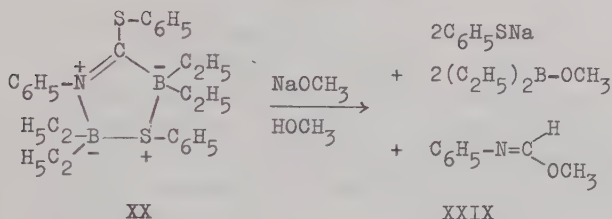


100 % Kapillarfilm

Bei 3460 cm^{-1} liegt die N-H-Valenzschwingung. Das Fehlen der Bande bei 2820 cm^{-1} zeigt, daß kein vierbindiges Bor vorliegt. Bei 1605 cm^{-1} liegt die Absorption der N-Phenylgruppe und die ν_{NH} -Schwingung. Eine sehr breite Bande um 1330 cm^{-1} ist der B-O-Bindung zuzuordnen. Die C-O-Valenzschwingung der O-CH₃-Gruppe liegt bei $\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$. Ein komplexes Signal zwischen 1430 und 1510 cm^{-1} enthält ν_{CH_2} , $\nu_{\text{CH}_3\text{O}}$ und Arylschwingungen.

B 4) Abbau von XX

Erhitzt man die nicht umgelagerte Verbindung XX mit der doppelt molaren Menge Natriummethylat in Methanol, so entstehen pro Mol eingesetzter Verbindung zwei Mol Thiophenol, zwei Mol Alkylborsäure-methylester und O-Methylisoformanilid XXIX in 65 % der erwarteten Menge.

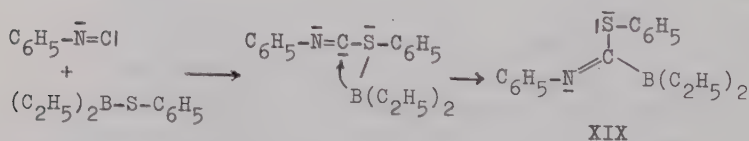


Die gefundenen Stoffe lassen sich zwanglos als Abbau-
produkte der Verbindung XX erklären. Um das Ergebnis
zu sichern, wurde in einem Kontrollversuch Phenyliso-
nitril mit Na-Methylat in Methanol unter Stickstoff
einige Stunden erhitzt. Aus der Reaktionslösung konnte
in guter Ausbeute (70 %) die gleiche Verbindung XXIX
isoliert werden. Dieses Ergebnis überraschte, da Iso-
nitrile als recht stabil gegenüber Alkalilösungen gel-
ten ⁵⁹⁾ und in den zugänglichen Lehrbüchern eine ähn-
liche Reaktion nicht gefunden wurde. Mit diesem Befund
wird der Strukturbeweis sehr in Frage gestellt, dessen
Ergebnis man nun wohl besser so interpretiert, daß die
eingesetzte Verbindung XX bei erhöhter Temperatur in
die Ausgangskomponenten zerlegt wird (vgl. S. 25), die
dann zu den gefundenen Stoffen weiterreagieren.

In neuerer Zeit werden von T.Saegusa Reaktionen von
Isonitrilen und Alkoholen ^{60, 61)}, Aminen ⁶²⁾, Thio-
alkoholen ⁶³⁾, Phosphinen ⁶⁴⁾ und Silanen ⁶⁵⁾

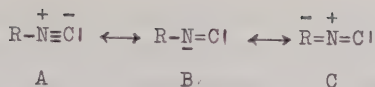
beschrieben, bei denen unter Cu_2O - bzw. CuCl -Katalyse eine Einschubreaktion des Isonitrilkohlenstoffes in die H-Heteroatombindung (also α -Addition) erfolgt, und die zu analogen Verbindungen führt (vgl. dagegen 66)). In unserem Falle erscheint wohl der elektrophile Angriff des Alkoholations als erster Reaktionsschritt am einleuchtensten.

I. Ugi ⁶⁷⁾ zeigt, daß die Umsetzungen der Isonitrile mit wenigen Ausnahmen in einer elektrophilen α -Addition bestehen, die häufig mit nachfolgenden Reaktionen gekoppelt ist. Die Frage, ob der α -Additionsschritt als einstufige Anlagerung je eines elektrophilen und eines nucleophilen Teilchens (oder einer entsprechenden covalenten Verbindung) oder zweistufig über ein Nitriumion verläuft, wird von Ugi dahin beantwortet, daß beides möglich ist. Die Ergebnisse von Ugi und die Einschleibsreaktionen von Thiolen läßt fragen, ob bei der Umsetzung von Phenylisonitril mit Alkylthioborestern nicht auch ein elektrophiler Angriff eines freien Elektronenpaares am Schwefel als Primärschritt in Betracht kommen kann.



Auch auf diesem Wege würde das gleiche Umlagerungsprodukt XIX entstehen.

Unterschiede im elektrophilen bzw. nucleophilen Charakter sollten zwischen aliphatischen und aromatischen Isonitrilen bestehen ⁶⁸⁾.

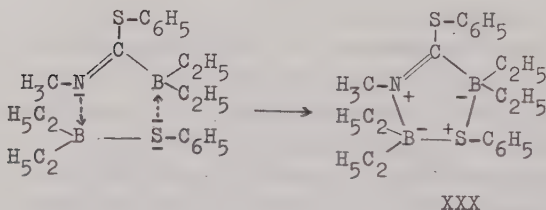
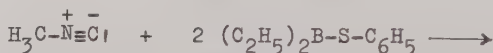


Aliphatische Isonitrile, bei denen die Mesomerie auf die Grenzstrukturen A und B beschränkt ist, sollten ausgeprägteren Dreifachbindungscharakter und stärkere nucleophile Eigenschaften besitzen als die aromatischen Isonitrile. In den IR-Banden der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen der verschiedenen Isonitrile manifestiert sich dieser Unterschied. Die IR-Banden liegen in aliphatischen Isonitrilen bei $2140\pm 6 \text{ cm}^{-1}$, bei aromatischen dagegen um $2120\pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Unterschied könnte als Begründung für das verschiedene Verhalten von Cyclohexyl- und Isopropylisonitril einerseits und Phenylisonitril andererseits gegenüber Dialkyl(phenylthio)boran dienen (vgl. die Umsetzungen auf den Seiten 52 ff.). Während bei den aliphatischen Isonitrilen die Reaktion als nucleophile Addition am Bor zu relativ stabilen 1:1-Addukten führt, entsteht durch elektrophile Beteiligung des Schwefels im Falle des Phenylisonitrils gleich das "umgelagerte" Produkt. Diese Deutung wird leider dadurch fraglich, daß Methylisonitril wie Phenylisonitril gleich zum 2:1-Addukt reagiert.

C 1) Umsetzung von Methylisonitril mit
Diäthyl(phenylthio)boran

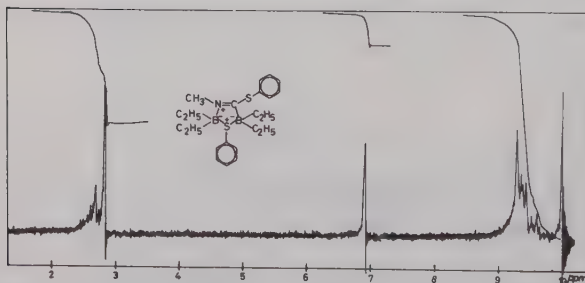
Wie in den vorhergehenden Versuchen wird Diäthyl(phenylthio)boran mit Methylisonitril im Molverhältnis 2:1 umgesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels (Diäthyläther) bleibt eine farblose hochviskose Flüssigkeit, die nach einiger Zeit praktisch vollständig durchkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 91 % d.Th. Das IR-Spektrum zeigt,

daß auch hier kein 1:1- bzw. 2:2-Addukt vorliegt, sondern auf Grund auffallender Ähnlichkeit mit den Spektren von XX ein analoges 2:1-Addukt.



Diskussion der Spektren

a) H-KMR-Spektrum von XXX

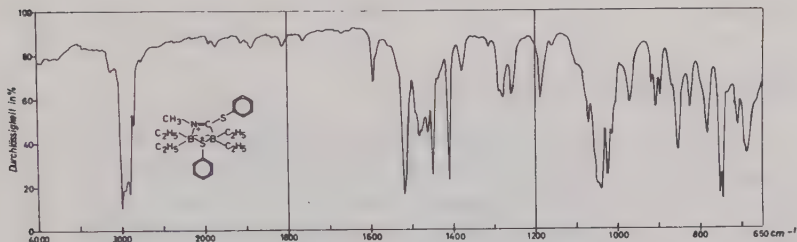


25 % in CCl_4

Das H-KMR-Spektrum von XXX zeigt drei Signalgruppen. Die erste erscheint zwischen $\tau = 9,8$ und $9,3$ für die 20 Protonen der 4 Bor-Äthylgruppen. Bei $\tau = 6,95$ liegt

ein scharfes Singulett für die 3 Protonen der N-Methylgruppe. Die Resonanz der 10 aromatischen Protonen findet man bei $\tau = 2,9 - 2,5$.

b) IR-Spektrum von XXX



2,7 mg in 1g KBr

Das IR-Spektrum von XXX zeigt bei 2820 cm^{-1} die scharfe Bande der C-H-Valenzschwingung von Methylenprotonen in α -Stellung zum vierbindigen Bor. Bei $1585/1445 \text{ cm}^{-1}$ liegen S-C₆H₅-Gerüstschwingungen und bei 1405 cm^{-1} die $\nu_{\text{N-CH}_3}$ -Bande. Die starke Absorption bei 1510 cm^{-1} ordnen wir der C=N⁺-Doppelbindung zu. Bei 915, 902 und 893 cm^{-1} erkennt man ein Triplett, das der B-S-Streckschwingung zukommt.

c) Massenspektrum von XXX

Ein Molekülion bei $m/e=397$ ist im Massenspektrum von XXX nicht zu finden. Das Ion bei $m/e=368$ ($M-29 \triangleq \text{C}_2\text{H}_5$) enthält zwei Boratome, wie die Intensitätsverteilung im Isotopencluster zeigt. Zwei Boratome enthält auch das Bruchstück bei $m/e=298$ ($368-70 \triangleq \text{H}_3\text{C-N}=\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$) belegt

durch einen metastabilen Peak bei $m/e=241$, und das Fragment bei $m/e=288$ ($M-109\pm\cdot S-C_6H_5$). Im unteren Massenbereich findet man die Ionen der Ausgangskomponenten und deren Spaltprodukte, besonders stark sind $m/e=178$ [$(C_2H_5)_2B-S-C_6H_5$], $m/e=150$ und 149 ($178-29$ bzw. -28), $m/e=110$ und 109 ($\pm HS-C_6H_5$ bzw. $^+S-C_6H_5$). Das Ion des Methylisonitrils ist ebenfalls recht stark.

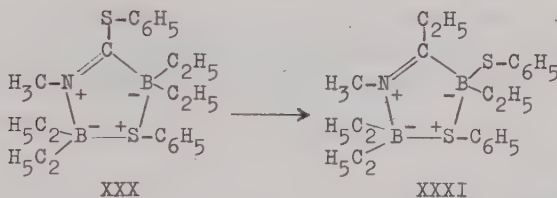
Eigenschaften der Verbindung XXX

Die farblose kristalline Substanz schmilzt unter Zersetzung bei $50 - 53^\circ C$ und ist an der Luft recht stabil. Das IR-Spektrum der Verbindung wies nach 4 Wochen keine Anzeichen von Zersetzung auf. Eine Schwefelbestimmung ergab nach 6 Monaten noch den berechneten Wert. Die Verbindung XXX ist gut löslich in Diäthyläther, Aceton und Chloroform. In Methanol ist sie schwer löslich, beim Kochen wird sie durch Methanol langsam zersetzt. Aus Nitromethan läßt sie sich (unter N_2) gut umkristallisieren.

Die Analysenwerte (C,H,N,S) bestätigen die Summenformel. Bei der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung wurde ein um $5,1\%$ zu niedriger Wert gefunden. Im kristallinen Zustand ist die Verbindung offenbar viel stabiler als in Lösung, ähnliches wurde bei der analogen Phenylverbindung XX beobachtet. Abbauprobversuche mit Methanol erbrachten keine Stütze für die vorgeschlagene Struktur. Es wurden lediglich Thiophenol, Diphenyldisulfid, Thioanisol und Alkylborsäureester neben kleinen Mengen nicht identifizierter Stoffe gefunden.

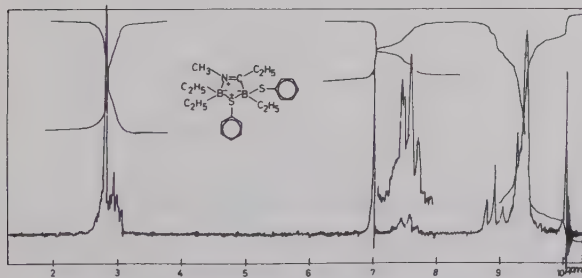
C 2) Thermische Umlagerung von XXX

Erhitzt man Verbindung XXX im Einschlußrohr unter Stickstoff auf 120°C, so entsteht eine isomere Verbindung XXXI (Ausbeute 80 %), deren H-KMR-Spektrum auf die Wanderung einer Äthylgruppe schließen läßt (vgl. XXI). Wie bei der Umlagerung von XX zu XXI wird auch hier unter Erhalt der C=N-Doppelbindung die S-Phenylgruppe gegen einen Äthylrest ausgetauscht.



Diskussion der Spektren

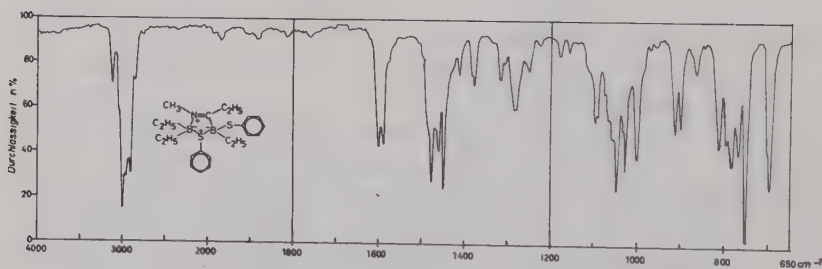
a) H-KMR-Spektrum von XXXI



132 mg in 400 μ l CCl_4

Das H-KMR-Spektrum von XXXI zeigt außer den Signalen, die wir auch bei der nicht umlagerten Verbindung finden, ein Triplet ($\tau = 8,85$) auf der linken Flanke des B-Äthylgruppensignals. Mit diesem zusammen ergibt die Integration 18 (15+3) Protonen. Um $\tau = 7,45$ findet man das zugehörige verzerrte Quartett für zwei Methylenprotonen. Die Lage des N-Methylgruppensignals ($\tau = 6,95$) und die des Aromatensignals ($\tau = 2,6 - 3,05$) hat sich praktisch nicht geändert. Es ist offenbar eine Äthylgruppe vom Bor zum Kohlenstoff gewandert. Die gegenüber Verbindung XXI von $\tau = 7,75$ auf $\tau = 7,45$ verschobene Lage des Methylenquartetts spiegelt den doppelbindungsverstärkenden Einfluß der N-Methylgruppe wieder.

b) IR-Spektrum von XXXI



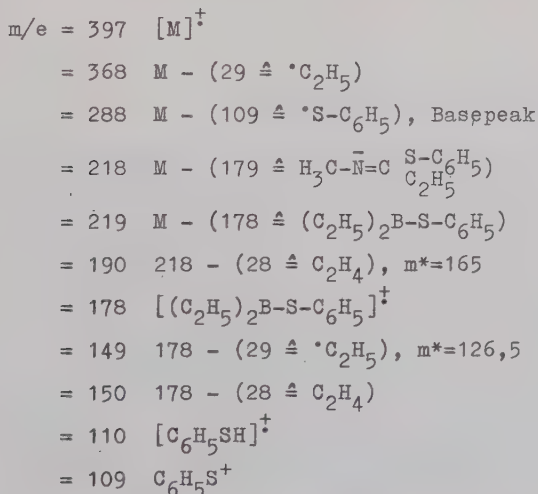
2,7 mg in 1g KBr

Das IR-Spektrum von XXXI zeigt wieder bei 2820 cm^{-1} die ν_{CH_2} -Bande α -ständiger CH_2 -Gruppen am vierbindigen Bor. Bei $1582/1443 \text{ cm}^{-1}$ liegen die Banden der S-Phenylgruppen. Die $\text{C}=\text{N}$ -Bande bei 1510 cm^{-1} der Verbindung XXX ist in XXXI erwartungsgemäß nach 1593 cm^{-1} verschoben. Auch hier führt die Unterbindung der Mesomerie im $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ -System (XXX) zu einer Verstärkung der

C=N-Bindung. Die vergleichsweise höhere Intensität der Bande bei 1561 cm^{-1} in XXI bringt die größere Polarisierbarkeit der C=N-Bande infolge mesomerer Beteiligung des Phenylrestes zum Ausdruck. Die B-S-Streckschwingung erscheint bei 908 und 895 cm^{-1} , die $\nu_{\text{N-CH}_3}$ -Bande bei 1405 cm^{-1} .

c) Massenspektrum von XXXI

Die Verbindung XXXI lieferte ein Massenspektrum, das sich gut durch die vorgeschlagene Struktur deuten läßt. Sämtliche intensiveren Peaks im oberen Massenbereich lassen sich einleuchtend zuordnen:



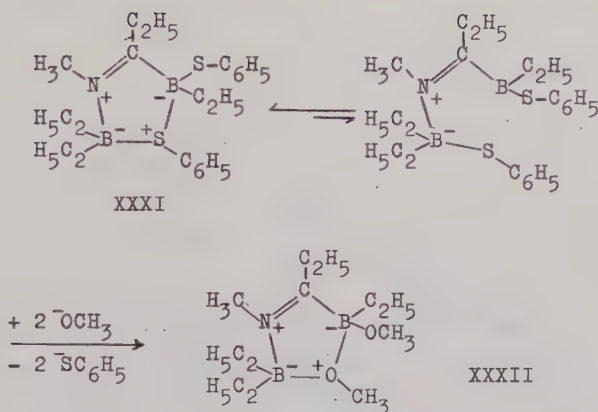
Eigenschaften der Verbindung XXXI

Die umgelagerte Verbindung aus Methylisonitril und Diäthyl(phenylthio)boran ist offenbar stabiler als

die bisher beschriebenen Verbindungen. Auch das Massenspektrum deutet darauf hin. Die Substanz übersteht z.B. Kochen mit 20 %iger Schwefelsäure in THF, 75 % wurden nachher unverändert zurückerhalten. Auch beim einstündigen Kochen mit wässriger Kalilauge und THF als Lösungsvermittler blieb die Substanz weitgehend unzersetzt. Selbst beim Oxydationsversuch mit Hydroperoxid und Natronlauge ⁶⁸⁾ blieb die Substanz zum größeren Teil unverändert. Die Verbindung XXXI ist in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther und Aceton gut löslich. Aus Methanol läßt sie sich gut umkristallisieren, sie schmilzt bei 79°C. Die C,H,N,S-Analysenwerte stimmen mit den berechneten Werten überein. Auch die dampfdruck-osmometrische Molekulargewichtsbestimmung erbrachte den berechneten Wert.

C 3) Abbau von Verbindung XXXI

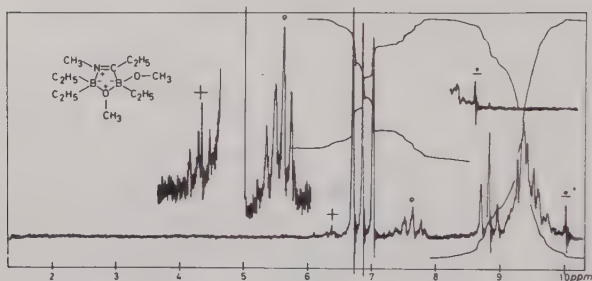
Nach einer Reihe ergebnisloser Abbauprobversuche wurde Verbindung XXXI mit der doppelt molaren Menge Natriummethylat in Methanol mehrere Stunden erhitzt. Neben Natriumthiophenolat und relativ wenig Alkylborester wurde eine borhaltige Verbindung in 50 % Ausbeute isoliert. Im Gegensatz zum Abbau der analogen N-Phenylverbindung XXI mit Natriummethylat (s.S. 34) entsteht hier, wie die Strukturermittlung zeigt, nicht die der Verbindung XXVIII entsprechende Base, sondern die neue Substanz XXXII. In ihr sind unter Erhaltung der Grundstruktur beide Thiophenolatreste gegen Methylatreste ausgetauscht.



Das abweichende Verhalten läßt sich auf Grund folgender Überlegungen verstehen. Wie beim Abbau der Verbindung XXI erfolgt in einer reinen Verdrängungsreaktion der Austausch der beiden borständigen S-Phenylgruppen. Die entstehende Verbindung XXXII bietet aber im Gegensatz zu Zwischenverbindung XXV (s.S. 35) durch die elektromendrückende N-Methylgruppe eine ungünstigere Voraussetzung zur Umlagerung einer weiteren Äthylgruppe, weil durch Verstärkung der C=N-Doppelbindung die nötige Positivierung des Kohlenstoffs unterbleibt. (IR: $\nu_{\text{C=N}}$ in XXI: 1561, in XXXI: 1593, in XXXII: 1628 cm^{-1}). Allerdings scheint die Weiterreaktion auf Grund der nur graduellen Unterschiede doch in nennenswertem Ausmaß abzulaufen, wie die Analogie der spektralen Daten eines nicht rein erhaltenen Nebenprodukts zeigt.

Diskussion der Spektren

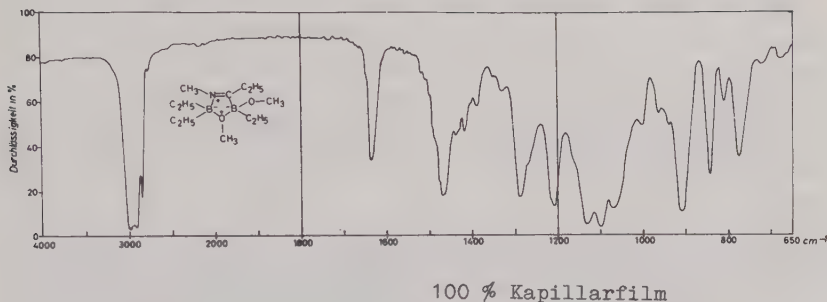
a) H-KMR-Spektrum von XXXII



30 % in CCl₄

Das H-KMR-Spektrum von XXXII unterscheidet sich von dem der eingesetzten Verbindung XXXI durch zwei neue Singulett, dafür fehlen die Aromatensignale. Zwischen $\tau = 9,9$ und $9,0$ liegt das komplexe Signal der drei Boräthylgruppen, anschließend zwischen $\tau = 9,0$ und $8,5$ das Triplet der Methylprotonen in der C-Äthylgruppierung mit insgesamt $15+3$ Protonen. Bei $\tau = 7,9 - 7,3$ erkennt man das zugehörige Quartett für zwei Methylenprotonen; es ist, wahrscheinlich infolge magnetischer Inäquivalenz, schwach aufgespalten. Bei $\tau = 7,0$, $\tau = 6,85$ und $\tau = 6,7$ liegen drei scharfe Singulett für die N-Methylgruppe und für die beiden B-O-CH₃-Gruppen. Die Integration ergibt $8,6$ (ber. 9) Protonen.

b) IR-Spektrum von XXXII



Das IR-Spektrum von XXXII zeigt bei $\sim 2820 \text{ cm}^{-1}$ eine scharfe ν_{CH_2} -Bande, charakteristisch für Methylenprotonen in α -Stellung zum vierbindigen Bor. Bei 1465 cm^{-1} liegt die OCH_3 -Deformationsschwingung, die entsprechende Absorption der N-CH_3 - und C-CH_3 -Gruppe liegen bei 1410 cm^{-1} bzw. 1385 cm^{-1} . Die $\nu_{\text{O-CH}_3}$ -Schwingung liegt in einer breiten Bande bei 1100 cm^{-1} . Die für dreibindige B-OR-Verbindungen charakteristische Schwingung im Bereich von 1300 bis 1360 cm^{-1} fehlt im Spektrum, eine wesentliche Stütze für die vorgeschlagene Struktur. Bei 1628 cm^{-1} erscheint die $\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingung als starke Bande. Sie ist im Vergleich zu XXXI um 35 cm^{-1} kurzweilig verschoben, und liegt jetzt im Bereich der normalen Absorption.

c) Massenspektrum XXXII

Das Massenspektrum von XXXII zeigt kein Molekülion. Relativ stark erscheint das Ion $m/e = 212$ (M-29). Die Fragmentierung läuft über eine weitere C_2H_5 -Abspaltung zu $m/e = 183$, aus diesem Bruchstück entsteht durch

$\cdot\text{CH}_3$ -Eliminierung das Ion $m/e=168$. Alle diese Ionen enthalten zwei Boratome. Der Basepeak des Spektrums liegt bei $m/e=71$ ($\hat{=}\text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{O}}=\text{B}-\text{C}_2\text{H}_5$). Bei $m/e=253$ findet man ein Ion geringer Intensität, möglicherweise entstanden durch $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ -Abspaltung aus einem hypothetischen 2:2-Addukt von Diäthylborinsäuremethylester und Methylisonitril. Eine analoge Erscheinung findet man im Massenspektrum von XXI.

Eigenschaften der Verbindung XXXII

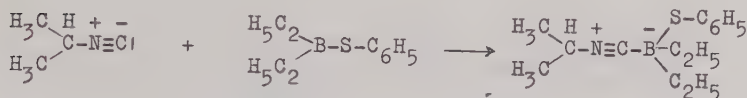
Die Verbindung XXXII konnte in einer Kugelrohrdestillationsapparatur im Hochvakuum ($\sim 0,001$ Torr) bei 70°C destilliert werden. Die C,H,N-Analyse lieferte die erwarteten Werte. Bei einer osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung wurde ein um 7,7 % zu hoher Wert gefunden. Die Verbindung ist an der Luft offenbar nicht stabil.

Ein entsprechend durchgeführter Abbau bei Verbindung XXX verläuft ähnlich dem bei Verbindung XX, führt also nicht zu beweiskräftigen Fragmenten.

D 1) Umsetzung von Diäthyl(phenylthio)boran mit Isopropylisonitril bei 0°C

Es wurde in gleicher Weise wie bei den vorhergehenden Versuchen Diäthyl(phenylthio)boran und Isopropylisonitril zur Reaktion gebracht. Setzt man zwei Mol Borthioester mit einem Mol Isonitril um, so zeigt das IR-Spektrum neben den Banden des Reaktionsproduktes (darunter eine starke, verschobene Nitrilbande) noch die Banden von überschüssigem Borthioester. Diese Banden

findet man nicht, wenn man ein Mol Isonitril mit nur einem Mol Diäthyl(phenylthio)boran zur Reaktion bringt. Hier endet die Reaktion also offenbar zunächst beim 1:1-Addukt, das quantitativ entsteht.



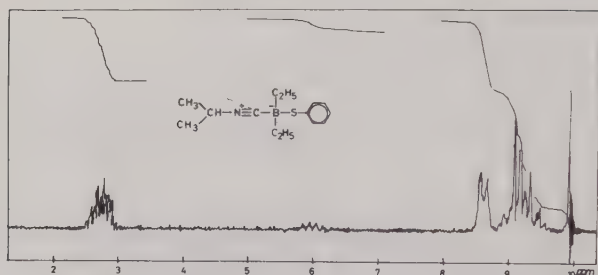
Es gelang nicht, die Verbindung zur Kristallisation zu bringen und dadurch zu reinigen. Im Hochvakuum geht das Addukt langsam (auch bei stärkerem Erhitzen) bei der Siedetemperatur der höher siedenden Ausgangskomponente über. Im IR-Spektrum des Destillats findet man wieder die starke, verschobene Nitrilbande. Auch sonst sind die Spektren von Destillat und nicht destillierter Verbindung identisch. Der Komplex läßt sich also reversibel in die Ausgangskomponenten zerlegen. Ausbeute an Destillat: 72 %. Unter Stickstoff ist das Addukt lange Zeit bei -20°C beständig. Eine fast richtige C,H,N-Analyse beweist hier nur, daß die eingesetzten Mengen richtig dosiert wurden.

Diskussion der Spektren

a) Massenspektrum von XXXIII

Das Massenspektrum zeigt, wie nach dem oben geschilderten Verhalten kaum anders zu erwarten, die Ionen der Ausgangskomponenten bei $m/e=69$ und $m/e=178$, daneben deren Bruchstücke.

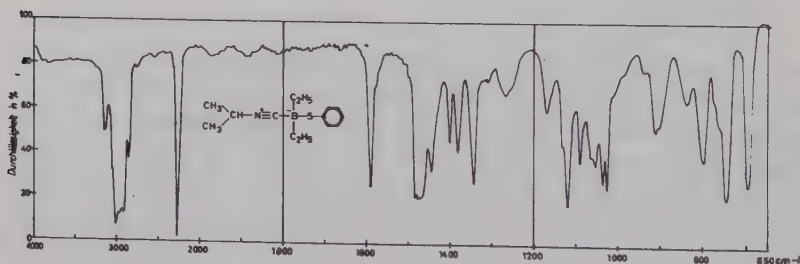
b) H-KMR-Spektrum von XXXIII



100 μ l in 300 μ l CCl_4

Das H-KMR-Spektrum von XXXIII zeigt zwischen $\tau = 9,7$ und $8,9$ ein komplexes Signal für die 10 Protonen der beiden B-Äthylgruppen, ein Dublett bei $\tau = 8,8$ und $8,7$ für die 6 Methylprotonen des Isopropylrestes und ein Signal um $\tau = 6$ für das restliche Isopropylproton, dessen Septettstruktur wegen der geringen Intensität kaum erkennbar ist. Schließlich erscheint zwischen $\tau = 3,1$ und $2,5$ das Signal für 5,3 (ber. 5) aromatische Protonen.

c) IR-Spektrum von XXXIII

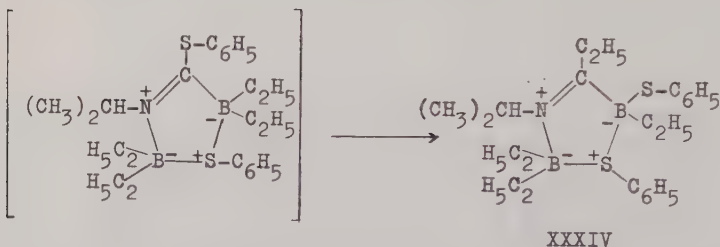
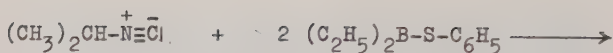


100 % Kapillarfilm

Deutlicher als das H-KMR-Spektrum beweist das IR-Spektrum die vorgeschlagene Struktur XXXIII. Auffälligste Bande des Spektrums ist eine starke Nitrilbande bei 2250 cm^{-1} , sie ist um ca. 125 cm^{-1} gegenüber der Absorption des eingesetzten Isonitrils hypsochrom verschoben, genau wie in den von G.Bittner ¹⁹⁾ dargestellten 1:1-Addukten aus Isonitrilen und Triarylboranen. Eine ν_{CH_2} -Schwingung bei 2800 cm^{-1} deutet auf Methylenprotonen in α -Stellung zum vierbindigen Bor. Die B-S-Streckschwingung findet man bei 890 und 900 cm^{-1} . Eindeutige Unterschiede gegenüber den Spektren der beiden Ausgangskomponenten zeigen sich auch im Bereich von 1020 bis 1120 cm^{-1} . Bei dem Umsetzungsprodukt XXXIII handelt es sich also keineswegs um eine äquimolare Mischung beider Komponenten. Ob es sich dagegen um ein scharf definiertes 1:1-Addukt handelt, kann nicht entschieden werden. Eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung (bei 37°C in Benzol), die einen um 35 % zu hohen Wert lieferte, läßt Zweifel offen. Auffällig ist noch die hohe Viskosität des Addukts bei Temperaturen knapp unter 0°C .

D 2) Umsetzung von Isopropylisonitril mit
Diäthyl(phenylthio)boran bei hoher
Temperatur

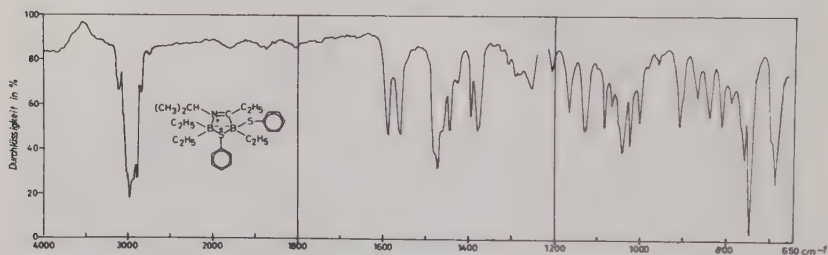
Erhitzt man zwei Mol Diäthyl(phenylthio)boran mit einem Mol Isopropylisonitril im Einschlußrohr eine Stunde auf 120°C , so erhält man ohne Schwierigkeiten eine kristalline Verbindung der Struktur XXXIV (Ausbeute 72 %).



Die Ähnlichkeit der Spektren mit denen der Verbindungen XXI und XXXI deutet auf eine analoge Struktur. Die Bildung eines 1:1-Adduktes erfolgt bereits bei Raumtemperatur, wie der vorher beschriebene Versuch zeigt. Die anschließende Umlagerung der S-Phenylgruppe ist hier offenbar erschwert. Durch thermische Anregung wird die Wanderung des Thiophenolatrestes erzwungen, und damit die Addition eines zweiten Moleküls Diäthyl-(phenylthio)boran ermöglicht. Die hohe Temperatur schafft aber gleichzeitig Bedingungen für die nachfolgende Austauschreaktion des S-Phenylrestes gegen eine Äthylgruppe. Während also beim Versuch mit Phenylisonitril bei Raumtemperatur (über die 1:1-Adduktstufe hinweg) gleich das 2:1-Addukt entsteht, das anschließend thermisch umgelagert werden kann, bleibt der Reaktionsablauf im Isopropylisonitrilversuch zunächst beim 1:1-Addukt stehen. Erhitzen führt dann (über die 2:1-Adduktstufe hinweg) gleich zum analogen Umlagerungsprodukt. So bestätigen sich die Reaktionsabläufe beider Reaktionen gegenseitig.

aromatische Protonen. Die nicht befriedigende Integration erklärt sich aus der verdünnten Meßlösung, es mußte bis zur Sättigung eingestrahlt werden.

b) IR-Spektrum von XXXIV



3 mg in 1g KBr

Das IR-Spektrum ist sehr ähnlich dem der umgelagerten Phenylverbindung XXI. Die B-S-Streckschwingung liegt bei 910 cm^{-1} . Eine stark gegliederte Bandengruppe findet man zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} wie in der analogen Phenylverbindung. Methyldeformationsschwingungen der Isopropylgruppe treten bei 1380 und 1395 cm^{-1} auf, außerdem CH_2 -Deformationsschwingungen um 1460 cm^{-1} . Bei 1590 cm^{-1} findet man Gerüstschwingungen der $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-}$ Gruppe. Auch hier sieht man unterhalb der normalen CH_2 -Valenzschwingungen eine scharfe Bande bei 2820 cm^{-1} für Methylenprotonen in α -Stellung zum vierbindigen Bor. Die Streckschwingung für die C=N-Bindung liegt bei 1555 cm^{-1} als starke Bande. Sie ist gegenüber der der Methylverbindung XXXI um 28 cm^{-1} bathochrom verschoben und liegt fast an der gleichen Stelle wie in der Phenylverbindung XXI. Auch hier zeigt sich also die deutliche Abhängigkeit der Bandenlage von der Natur des am Stickstoff sitzenden Substituenten.

c) Massenspektrum von XXXIV

Das Molekülion erscheint bei $m/e=425$ mit relativ geringer Intensität. Wie bei den Massenspektren der bisher beschriebenen Verbindungen ist auch hier das Bruchstück (M-29) bei $m/e=396$ intensiver als der Molekülpeak. Wie diese beiden Ionen besitzt auch das Bruchstück bei $m/e=316$ $[M-(109\Delta C_6H_5-S^*)]$ zwei Boratome. Basepeak des Spektrums ist $m/e=110$ (ΔC_6H_5-SH). Wie in den früheren Spektren findet man auch hier bei $m/e=178$ das Ion des Diäthyl(phenylthio)borans.

Eigenschaften der Verbindung XXXIV

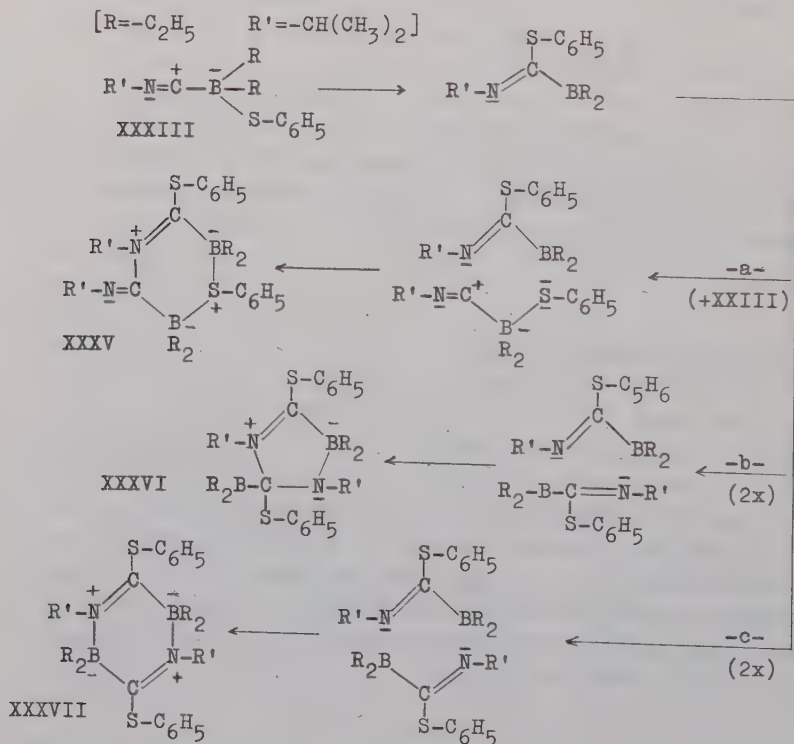
Die Verbindung ist in unpolaren Lösungsmitteln und in Äther gut löslich. In Methanol und Nitromethan ist sie in der Kälte schwer löslich, sie kann aus diesen Lösungsmitteln gut umkristallisiert werden. Die Verbindung schmilzt bei $88^\circ C$. An der Luft scheint sie vollkommen beständig zu sein. Die Analysenwerte (C,H,N,S) bestätigen die Summenformel. Das dampfdruckosmometrisch gemessene Molekulargewicht erbrachte den erwarteten Wert.

Abbau der Verbindung XXXIV

Die Verbindung XXXIV wurde, wie beim Abbau von Verbindung XXI (S. 34) beschrieben, mit zwei Mol Natrium-methylat in Methanol 9 Stunden erhitzt. Neben der erwarteten Menge Thiophenolat entstand Alkylborinsäure-ester, ein borhaltiger polymerer Stoff und eine destillierbare Substanz, deren spektrale Daten auf eine strukturelle Ähnlichkeit mit Verbindung XXIV schließen läßt. Die instabile Verbindung konnte leider nicht analysenrein erhalten werden.

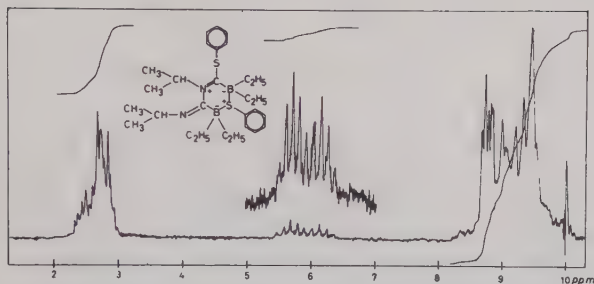
D 3) 2:2-Addukt aus Isopropylisonitril und
Diäthyl(phenylthio)boran (XXXV)

Versucht man das im vorletzten Versuch (S. 52) erhaltene 1:1-Addukt aus Isopropylisonitril und Diäthyl(phenylthio)boran mit Nitromethan zur Kristallisation zu bringen, so beobachtet man eine deutliche Erwärmung. Nach dem Abkühlen erhält man einen farblosen Niederschlag. Aus Nitromethan kann er nur unter ziemlichen Verlusten umkristallisiert werden (Ausbeute ~ 10 % wechselnd). Die Analysenwerte sprechen für ein Molverhältnis der Komponenten von 1:1. Auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung muß jedoch eine dimere Struktur angenommen werden, es entsteht also ein 2:2-Addukt. Folgende drei Strukturen stehen zur Diskussion:



Diskussion der Spektren

a) H-KMR-Spektrum von XXXV

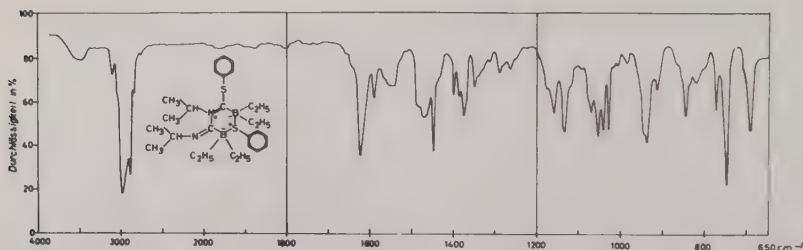


90 mg in 400 µl CCl₄

Das H-KMR-Spektrum von XXXV zeigt ein sehr breites Signal zwischen $\tau = 10$ und $\tau = 8,5$ für insgesamt 32 Protonen. Darin sind die 20 Protonen der 4 B-Äthylgruppen enthalten und zweimal sechs Methylprotonen der beiden Isopropylgruppen. An der linken Flanke des breiten Signals erkennt man das aufgespaltene Dublett dieser Gruppen. Zwischen $\tau = 6,4$ und $5,4$ liegen zwei teilweise überlagerte Septetts für die beiden tertiären H-Atome der zwei Isopropylgruppen. Bei $\tau = 3,0$ bis $2,35$ erscheinen die 10 aromatischen Protonen. Die Aufspaltung der Isopropylsignale spricht deutlich gegen eine symmetrische Struktur (XXXVII) und schließt somit Reaktionsweg c aus.

Zwischen den Strukturen XXXV und XXXVI kann anhand des H-KMR-Spektrums nicht entschieden werden.

b) IR-Spektrum von XXXV



in KBr

Eine Bande 2815 cm^{-1} ist charakteristisch für Methylenprotonen am vierbindigen Bor. Die B-S-Banden bei 939 , 933 und 905 cm^{-1} liegen zwar im üblichen Bereich, jedoch kurzwelliger als in den bislang beschriebenen Verbindungen. Eine Bande bei 1618 cm^{-1} läßt sich gut einer exocyclischen C=N-Bindung zuordnen. Für das $\text{N}=\text{C}-\text{S}$ -Inkrement findet man, wie erwartet, bei 1545 cm^{-1} eine durch Mesomerie erniedrigte und verbreiterte Bande. Der dargestellten Verbindung dürfte somit die Struktur XXXV zukommen. Für das Addukt XXXIII wurde, wie berichtet, ein um 35 % zu hohes Molekulargewicht gefunden. Es könnte auf eine Assoziierung im Sinne der Struktur XXXVA zurückzuführen sein. Eine andere Adduktstruktur unter Erhaltung der C=N-Bindung, die im IR-Spektrum von XXXIII festgestellt wird, ist schwer denkbar.

c) Massenspektrum von XXXV

Das Massenspektrum von XXXV zeigt ein Molekulation bei $m/e=494$. Intensiver ist das Ion bei $m/e=465$ (M-29). Aus diesem Ion entsteht durch erneute Äthylabspaltung das

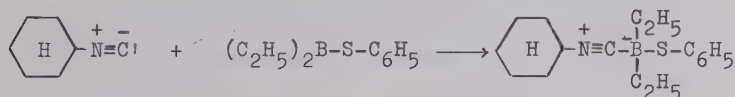
Bruchstück bei $m/e=436$. Ein anderer Fragmentierungsweg beginnt mit einer $S-C_6H_5$ -Abspaltung zum Ion bei $m/e=385$ (M-109). Nach den Ionen $m/e=178$ [$\Delta(C_2H_5)_2B-S-C_6H_5$] und $m/e=110$ (ΔC_6H_5SH) bildet das Bruchstück bei $m/e=316$ (M-178) den intensivsten Peak des Spektrums.

Eigenschaften der Verbindung XXXV

Die Verbindung XXXV schmilzt bei $95^\circ C$. In Methanol und Nitromethan ist sie schwer löslich, sie scheint aber in der Hitze von Nitromethan zersetzt zu werden. In Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Gasolin und Aceton ist sie gut löslich. Die Analysenwerte (C,H,N,S) bestätigen die Summenformel. Die osmotrische Molekulargewichtsbestimmung ergab einen (um 4,9 % rel.) zu niedrigen Wert, wohl ein Anzeichen von Zersetzlichkeit in Lösung. In kristalliner Form ist die Verbindung offenbar beständig.

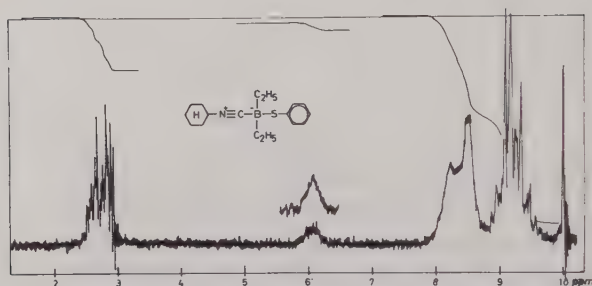
E 1) Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran bei $0^\circ C$

Setzt man zwei Mol Diäthyl(phenylthio)boran mit einem Mol Cyclohexylisonitril in Diäthyläther bei $0^\circ C$ um, so zeigt das IR-Spektrum wie bei Versuch D 1) wieder eine kurzweilig verschobene Nitrilbande. Gibt man dann noch einmal die gleiche Menge Cyclohexylisonitril zu, so wird auch dieses unter Komplexbildung verbraucht. Erst bei weiterer Isonitrilzugabe treten beide Nitrilbanden nebeneinander auf. Es bildet sich also auch hier zunächst ein 1:1-Addukt in praktisch quantitativer Ausbeute.



Diskussion der Spektren

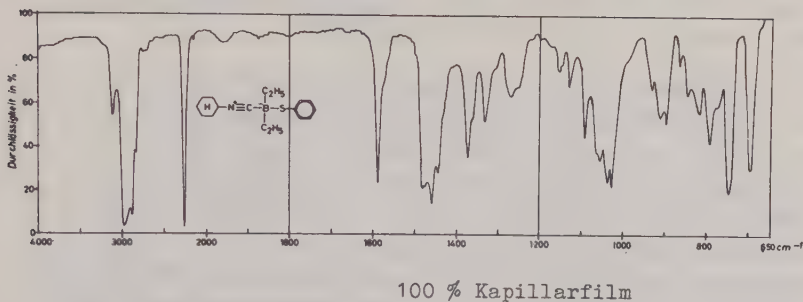
a) H-KMR-Spektrum von XXXVIII



120 μ l in 400 μ l DCCl_3

Das H-KMR-Spektrum von XXXVIII zeigt ein umfangreiches Signal zwischen $\tau = 9,6$ und $7,9$ für insgesamt 20 Protonen. Zwischen $\tau = 9,6$ und $8,8$ ein stark gegliedertes Signal für die 10 Protonen der Boräthylreste. Links anschließend und nicht ganz getrennt sieht man ein sehr breites Signal für 10 Protonen des Cyclohexylrestes. Das restliche Cyclohexylproton in α -Stellung zum Stickstoff zeigt eine breite Resonanz zwischen $\tau = 6,3$ und $5,9$. Bei $\tau = 3,0-2,4$ liegt das Signal für 5,3 (ber. 5) aromatische Protonen. Da das Spektrum in DCCl_3 aufgenommen wurde, läßt sich das etwas zu starke Aromatensignal durch Anwesenheit von Spuren HCCl_3 erklären. Die aromatischen Protonen und die B-Äthylprotonen erscheinen bei der gleichen Feldstärke wie bei der analogen Isopropylverbindung XXXIII.

b) IR-Spektrum von XXXVIII



Wie das IR-Spektrum des Isopropylisonitril-Addukts XXXVIII zeigt auch diese Verbindung eine Nitrilbande, die gegenüber der des eingesetzten Cyclohexylisonitrils um 120 cm^{-1} kurzweilig nach 2260 cm^{-1} verschoben ist. Auch hier findet man wieder bei $\sim 2810\text{ cm}^{-1}$ eine Bande, die wir der C-H-Valenzschwingung von Methylenprotonen in Nachbarschaft zum vierbindigen Bor zuordnen. Die B-S-Bande um 900 cm^{-1} ist von Banden des Cyclohexylisonitrils überlagert.

c) Eigenschaften der Verbindung

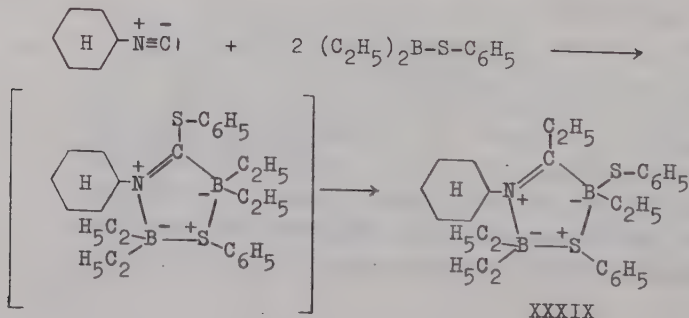
Das Addukt XXXVIII konnte nicht durch Kristallisation gereinigt werden. Es kann jedoch bei 90°C im Hochvakuum ($\sim 0,001\text{ Torr}$) destilliert werden. Die IR-Spektren von Destillat und nicht destillierter Verbindung sind identisch. Der Siedepunkt, der über dem der Ausgangskomponenten liegt, spricht hier weniger als im Fall des analogen Addukts XXXIII für eine Spaltung in die Komponenten beim Erhitzen und Rückbildung des Addukts in der Destillationsvorlage. Die C,H,N-

Analyse erbrachte nahezu die erwarteten Werte. An der Luft wird das Addukt rasch zersetzt. Der Verlust bei der Destillation ist gering, 93 % der eingesetzten Menge werden als Destillat zurückerhalten.

Es wurde versucht, das 1:1-Addukt XXXVIII mit Benzalanilin umzusetzen, wie es W. Gulden in der Boralkylreihe erfolgreich getan hatte (vgl. S. 9). Das IR-Spektrum zeigte nach der Umsetzung wieder die Nitrilbande des eingesetzten Cyclohexylisonitrils neben der des Addukts XXXVIII. Ein definiertes Produkt konnte nicht erhalten werden. Beim Versuch, das Addukt XXXVIII mittels Nitromethan zur Kristallisation zu bringen, entstand wenig kristalline Substanz anderer Zusammensetzung, deren Struktur noch nicht ermittelt wurde.

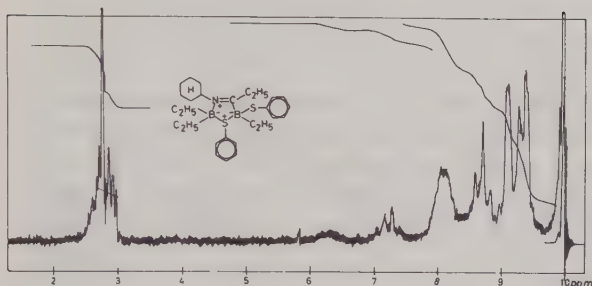
E 2) Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Diäthyl(phenylthio)boran bei erhöhter Temperatur

Cyclohexylisonitril und Diäthyl(phenylthio)boran werden im Molverhältnis 1:2 unter Stickstoff im Einschlußrohr erhitzt. Aus dem viskosen Öl erhält man eine kristalline Verbindung, die in ihren Eigenschaften der analog entstandenen Isopropylverbindung XXXIV gleicht (Ausbeute 63 %).



Diskussion der Spektren

a) H-KMR-Spektrum von XXXIX

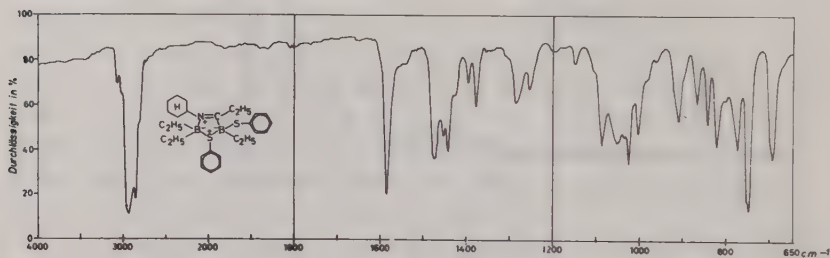


125 mg in 700 μ l CCl_4

Das H-KMR-Spektrum von XXXIX zeigt eine vielgestaltige Signalgruppe zwischen $\tau = 9,7$ und $7,6$. Die Integration ergibt insgesamt 28 Protonen. Man erkennt die Boräthylgruppensignale zwischen $\tau = 9,7$ und $9,0$ mit 15 Protonen. Bei $\tau = 8,75$ liegt das Zentrum eines Triplets, das den Methylprotonen der C-Äthylgruppe zukommt. Links schließt sich das breite Signal für 10 Cyclohexylprotonen an. Zwischen $\tau = 7,6$ und $6,9$ erkennt man das Quartett der beiden C-Methylenprotonen, es zeigt die gleiche Kopplungskonstante wie das Triplett. Ein breites Signal von $\tau = 6,7$ bis $6,0$ ist dem tertiären Cyclohexylproton zuzuordnen. Die 10 aromatischen Protonen erscheinen zwischen $\tau = 3,1$ und $2,5$. Während die Signale der aromatischen Protonen und die der B-Äthylprotonen praktisch an der gleichen Stelle liegen wie im zugehörigen 1:1-Addukt XXXVIII, erscheinen die 10 Cyclohexylprotonen bei etwas niedrigerem Feld, das Proton in α -Stellung zum

Stickstoff andererseits bei etwas höherem Feld. Der gleiche Effekt tritt auch bei den analogen Isopropylverbindungen auf.

b) IR-Spektrum von XXXIX



3,9 mg in 1g KBr

Das IR-Spektrum von XXXIX ähnelt sehr dem der analogen Isopropylverbindung XXXIV, es soll deshalb hier nicht eingehend erörtert werden. Auffällig ist, daß im Bereich zwischen 1600 und 1500 cm^{-1} nur eine starke Bande auftritt, die nach Form und Lage (1587 cm^{-1}) der $\text{C}_6\text{H}_5\text{-S-}$ Gruppe zuzuordnen ist. Für die im gleichen Gebiet ebenfalls zu erwartende cyclische C=N- Bande bleibt höchstens eine breite Schulter bei 1475 cm^{-1} . Es könnte aber auch sein, daß sie in XXXIX, für diese Verhältnisse extrem tief, bei 1475 cm^{-1} erscheint.

c) Massenspektrum von XXXIX

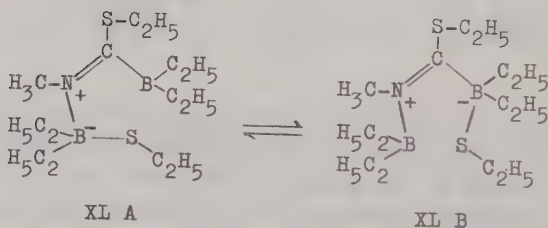
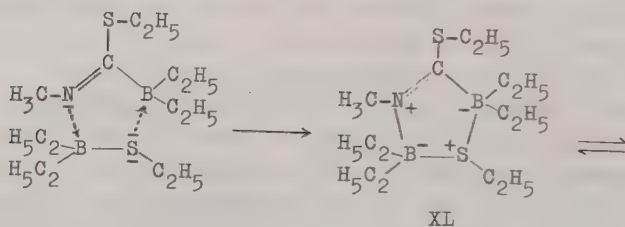
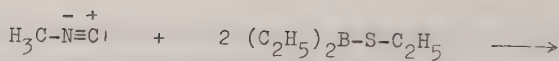
Das Massenspektrum von XXXIX zeigt ein relativ intensives Molekülion bei $m/e=465$. In diesem Spektrum ist es zum ersten Mal stärker als das Ion (M-29) bei $m/e=436$.

Ein anderer Fragmentierungsweg beginnt, wie schon mehrfach beschrieben, mit der Abspaltung eines C_6H_5 -S-Restes, er führt zum Peak bei $m/e=356$ ($M-109$). Relativ intensiv im oberen Massenbereich sind noch die Ionen bei $m/e=316$ [$M-(149 \pm C_2H_5-\dot{B}-S-C_6H_5)$], bei $m/e=301$ ($316-15$) und bei $m/e=287$ [$M-(178 \pm (C_2H_5)_2B-S-C_6H_5)$], es hat die Massenzahl eines 1:1-Addukts. Aus diesem Ion geht unter erneuter C_2H_5 -Abspaltung das Ion bei $m/e=258$ hervor, wie ein metastabiler Peak bei $m/e=233$ zeigt. Im unteren Massenbereich treten die Ionen für $(C_2H_5)_2B-S-C_6H_5$ bei $m/e=178$ für $C_2H_5^+B-S-C_6H_5$ ($178-29$) und für C_6H_5-SH bei $m/e=110$ bzw. $C_6H_5-S^+$ bei $m/e=109$ hervor.

Die Analysenwerte und das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht bestätigen die Summenformel. Die Substanz schmilzt bei $102^\circ C$, an der Luft verändert sie sich nicht. In unpolaren Lösungsmitteln, in Äther und Chloroform ist sie gut löslich. In Nitromethan und Methanol ist sie relativ schwer löslich, diese Lösungsmittel eignen sich gut zum Umkristallisieren.

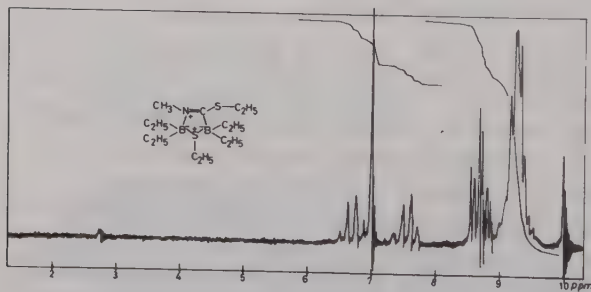
F 1) Umsetzung von Methylisonitril mit
Diäthyl(äthylthio)boran

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Umsetzungen verschiedener Isonitrile mit Diäthyl(phenylthio)boran zu sehr ähnlichen Produkten führen, sollte die Reaktion auch mit einem anderen Thioboran versucht werden. In gleicher Weise wie in den vorhergehenden Versuchen wurde Methylisonitril mit Diäthyl(äthylthio)boran im Molverhältnis 1:2 umgesetzt. Die Spektren und Analysenwerte ließen wieder auf ein 1:2-Addukt schließen. (Ausbeute an destillierter Verbindung XL: 81,5 %).



Diskussion der Spektren

a) H-KMR-Spektrum von XL



100 μl in 350 μl DCCl_3

c) Massenspektrum von XL

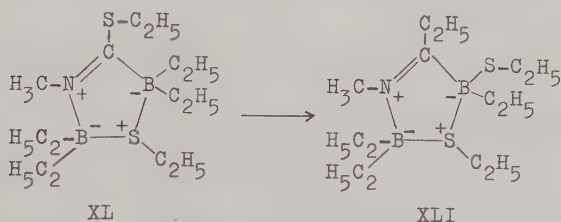
Das Massenspektrum von XL zeigt nur wenige charakteristische Bruchstücke. Ein Molekülion bei $m/e=301$ ist nicht zu finden. Bei $m/e=272$ (M-29) liegt das erste Bruchstückion. Analog der Abspaltung einer $S-C_6H_5$ -Gruppe in den bisher beschriebenen Spektren findet man hier die Abspaltung einer $S-C_2H_5$ -Gruppe; sie führt zum Ion bei $m/e=240$ (M-61).

Eigenschaften der Verbindung XL

Die Flüssigkeit konnte im Hochvakuum ($\sim 0,001$ Torr) bei $125^\circ C$ Ofentemperatur in einer Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert werden. Beim Versuch, die Siedetemperatur mit einer üblichen Destillationsapparatur im Hochvakuum genauer zu bestimmen, lagerte sich die Verbindung teilweise in Verbindung XLI um. Der Siedebereich dieser Mischung lag zwischen 99 und $104^\circ C$. Das Destillat verfärbt sich bei Luftzutritt rasch gelblich; dies und der starke Geruch nach Äthylmercaptan ließ auf Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit schließen. Jedoch zeigte eine mit Methanol versetzte Probe nach 4 Tagen an der Luft im IR-Spektrum keine Anzeichen von Zersetzung, was man bei den Strukturen XLA und XLB kaum erwarten könnte. Es entsteht also auch bei der Umsetzung von Diäthyl(äthylthio)boran mit Methylisonitril die Verbindung mit cyclischer Struktur, obwohl diese hier elektronisch weniger begünstigt ist. Die Analysenwerte (C,H,N) bestätigen die Summenformel. Auch die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung erbrachte den erwarteten Wert (F 1,6 %).

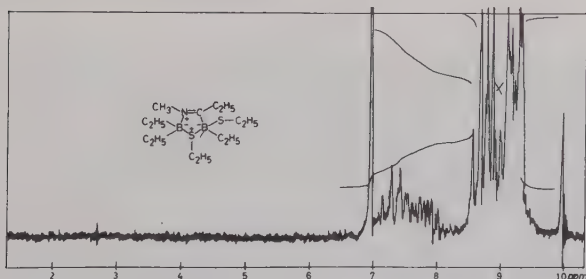
F 2) Umlagerung von XL

Die im vorigen Versuch erhaltene Verbindung kann beim Erhitzen im Einschlußrohr auf 170°C umgelagert werden. Mildere Bedingungen, wie bei den früheren Umlagerungen, 2 h bei 120°C, führten nicht zum Ziel. Analysenwerte lassen auf die gleiche Summenformel wie bei der eingesetzten Verbindung schließen (Ausbeute 75 %).



Diskussion der Spektren

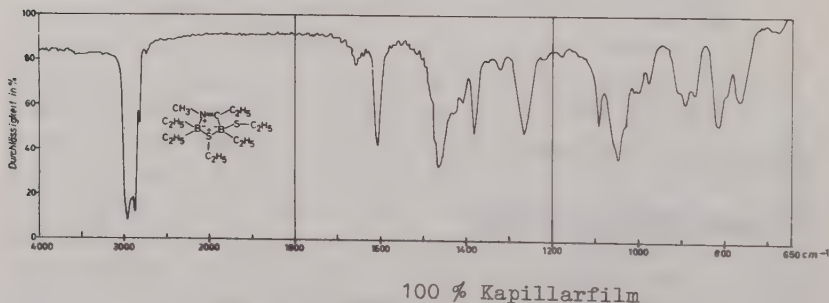
a) H-KMR-Spektrum von XLI



120 μl in 300 μl DCCl_3

Das H-KMR-Spektrum von XLI zeigt ein Multiplett zwischen $\tau = 9,5$ und $\tau = 8,4$ für insgesamt 24 Protonen. Die Signalgruppe um $\tau = 9,2$ enthält die 15 Protonen der $B-C_2H_5$ -Gruppen. Um $\tau = 8,8$ liegen die Resonanzsignale der $-\overset{\cdot}{C}-\overset{\cdot}{C}-CH_3$ -Gruppe und der beiden $-S-\overset{\cdot}{C}-CH_3$ -Gruppen mit 9 Protonen. Zwischen $\tau = 8,3$ und $7,3$ erscheinen als stark aufgespaltenes Multiplett die Resonanzen der sechs $\overset{\cdot}{C}-CH_2-$ bzw. $-S-CH_2-$ Protonen. Ein Singulett bei $\tau = 7$ für 2,7 (ber. 3) Protonen kommt den N-Methylprotonen zu.

b) IR-Spektrum von XLI



Das IR-Spektrum von XLI zeigt bei 1605 cm^{-1} die Absorption der $>N=C$ -Bindung, sie ist gegenüber XXXI um 12 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Die B-S-Streckschwingungen erscheinen bei 915 und 892 cm^{-1} . Die Bande bei 2815 cm^{-1} zeigt wieder vierbindiges Bor an.

c) Massenspektrum von XLI

Das Massenspektrum der umgelagerten Verbindung XLI zeigt einen übersichtlichen Fragmentierungsverlauf. Das Molekülion erscheint bei $m/e=272$. Aus diesem Ion entsteht:

1. Durch Abspaltung von HSC_2H_5 das Bruchstück bei $m/e=210$ (272-62) belegt durch m^* bei $m/e=162$.
2. Durch Abspaltung von 70 Masseneinheiten ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\dot{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$) das Ion bei $m/e=202$, belegt durch m^* bei $m/e=150$.
3. Durch Abspaltung von ($\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\dot{\text{C}}-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$) (272-102) das Ion bei $m/e=170$ ($m^*=106$).

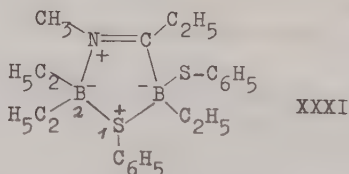
Das gleiche Ion entsteht auch auf einem anderen Weg, der mit der Abspaltung eines $\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Radikals zum Ion bei $m/e=240$ (M-61) beginnt. Dann folgt die Abspaltung des $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\dot{\text{C}}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Radikals ($m^*=120$), sie führt zum Ion $m/e=170$ (240-70).

Eigenschaften von XLI

Die Verbindung XLI siedet im Hochvakuum ($\sim 0,001$ Torr) bei 97°C . Das Destillat verfärbt sich an der Luft schwach gelblich, es riecht sehr stark nach Äthylmercaptan. Der Geruch und die Verfärbung täuschen offenbar eine stärkere Zersetzlichkeit vor. Eine mit Methanol versetzte Probe wies nach 4 Tagen an der Luft im IR-Spektrum keine Anzeichen von Zersetzung auf. Die C,H,N,S-Analysenwerte und das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht bestätigen die Summenformel.

III Nomenklatur

Das "American Chemical Society Council" empfiehlt ⁷⁰⁾, sich bei der Benennung von Borheterocyclen an das System von Hantsch-Widman-Patterson zu halten. Es wird aber auch eingeräumt, daß Schwierigkeiten bei der Benennung von Systemen mit ungewöhnlichen Koordinationszahlen entstehen. Folgendes Ringsystem wäre dann als:



1-Phenyl-2,2,4,5-tetraäthyl-3-methyl-5-thiophenyl-1-thia-2,5-dibora-3-azolin zu bezeichnen.

Eine andere Möglichkeit der Benennung ⁷¹⁾, die vorwiegend bei 6-Ring-Borheterocyclen angewandt wird, besteht darin, daß man sie als Derivate des Cyclohexans auffaßt. Unsere Verbindungen mit nur einem Kohlenstoffatom im Ring als Cyclopentane zu benennen, erscheint recht kurios, doch geben die so entstehenden Namen kaum zu Verwechslungen Anlaß, besonders wenn man den Ladungszustand der Heteroatome zum Ausdruck bringt.

Obige Verbindung heißt dann:

1-Phenyl-2,2,4,5-tetraäthyl-3-methyl-5-thiophenyl-1-thionia-2,5-diborinata-3-azonia-cyclopenten(3).

Die nicht umgelagerte Verbindung XXX bezeichnen wir als:

1-Phenyl-2,2,5,5-tetraäthyl-3-methyl-4-thiophenyl-1-thionia-2,5-diborinata-3-azonia-cyclopenten(3).

Entsprechendes gilt für die anderen analogen Verbindungen.

IV Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Bei den Umsetzungen von Isonitrilen mit Diäthyl(phenylthio)- bzw. -(äthylthio)boran wurden in hohen bis nahezu quantitativen Ausbeuten gut kristallisierende Produkte erhalten, die eigentlich immer überraschend schnell analysenrein zu bekommen waren.

Unterschiedliche Ausbeuten sind eher auf den Reinheitsgrad eingesetzter Komponenten zurückzuführen.

Überraschend erschien zunächst die Stabilität der kristallinen Verbindungen - besonders der umgelagerten - gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit; sie läßt sich aber durch die angegebenen Strukturen erklären.

Die Analysenergebnisse zeigten (ausgenommen zwei 1:1-Addukte und ein 2:2-Addukt) eindeutig ein Umsetzungsverhältnis von zwei Molen Thioboran mit einem Mol Isonitril. Die IR-Spektren der einzelnen Verbindungen wiesen so weitgehende Analogien auf, daß es berechtigt erschien, für alle Umsetzungen das gleiche Reaktionsschema anzunehmen.

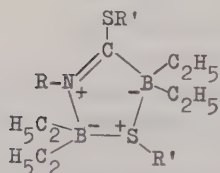
Erhebliche Schwierigkeiten bereitete zunächst der Konstitutionsbeweis durch Abbaureaktionen. Entweder wurden die Verbindungen unverändert zurückerhalten oder in anderen Fällen in Bruchstücke zerlegt, die kaum Aussagekraft für die angenommene Struktur besaßen (z.B. Anilin, Thiophenol und Alkylborester). Bisweilen entstanden außerdem uneinheitliche Stoffe in kleinen Mengen, deren Strukturaufklärung nicht lohnend erschien, da so geringe Ausbeuten ebenfalls keine Beweiskraft haben.

Schließlich wurde eine brauchbare Abbaumethode mit stöchiometrischen Mengen Natriummethylat in Methanol gefunden, die dann auf die Schlüsselverbindungen angewandt, zu charakteristischen Bruchstücken in annehmbaren Ausbeuten führte.

Der postulierte Reaktionsablauf, der zur Bildung der beschriebenen Verbindungen führte, ließ sich zwanglos in die recht umfangreichen Erfahrungen unseres Arbeitskreises auf dem Bor-Isonitril-Gebiet, wie sie im Eingangskapitel beschrieben sind, einordnen.

Bis auf das 2:2-Addukt XXXV (S. 59) lassen sich die dargestellten Verbindungen in drei Gruppen einordnen:

1. Die 1:1-Addukte XXXIII und XXXVIII entsprechen unter Berücksichtigung des S-Phenylsubstituenten am Bor den bereits bekannten Addukten von G. Bittner ¹⁹⁾.
2. Den nicht thermisch umgelagerten 2:1-Addukten XX, XXX und XL schreiben wir cyclische Struktur zu



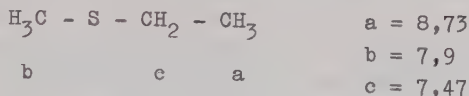
In den sehr ähnlichen IR-Spektren der drei Verbindungen erscheint die Valenzschwingung der C=N-Doppelbindung auffällig tief. Der Grund liegt in der mesomeren Beteiligung eines Elektronenpaares des Schwefels im positiven $\overset{+}{N}-\overset{-}{C}-S$ -System. Der Einfluß der verschiedenen Substituenten R und R' modifiziert die Bandenlage in erwarteter Weise.

	XX	XXX	XL
$\nu_{N=C}^+$	1471	1510	1530 cm ⁻¹

Überraschenderweise unterscheiden sich in den H-KMR-Spektren die chemischen Verschiebungen der aromatischen

Protonen am Sulfoniumphenylring in den Verbindungen XX und XXX nicht charakteristisch von einer ungeladenen S-Phenylgruppe, z.B. des eingesetzten Thio-borinats. Das Gleiche gilt für das Methylenprotonensignal einer S-C₂H₅-Gruppe im Spektrum von XL. In der Literatur ist zwar für die Methylenprotonen im Diäthyl(phenyl)sulfoniumperchlorat ⁷²⁾ eine chemische Verschiebung von $\tau = 6,08$ und $6,20$ angegeben, jedoch liegen in Verbindung XXIV (S.29) mit einer S-Methylbrücke zwischen 2 Boratomen, also einer gut vergleichbaren Struktur, die Methylprotonen als Singulett in normaler Lage bei $\tau = 7,86$.

vgl.



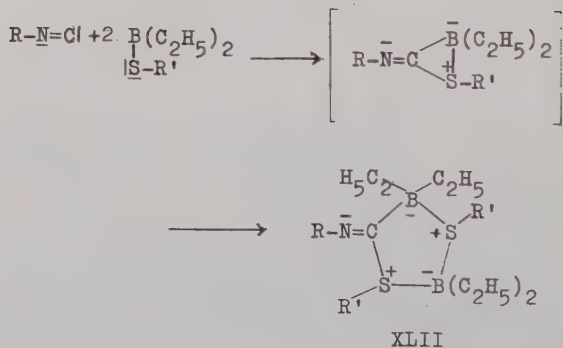
Das Quartett um $\tau = 6,7$ im H-KMR-Spektrum von XL können wir dann den Methylenprotonen der C-ständigen S-Äthylgruppe zuordnen, dessen Lage bei relativ tiefem Feld durch die mesomere Beteiligung des Schwefels am $\text{N}-\overset{+}{\text{C}}-\text{S}$ -System verursacht wird. H.Westernacher ⁷³⁾ findet bei Derivaten des 1-Thia-4-chromanons für entsprechende Protonen in α -Stellung zum Schwefel Resonanzen unter $\tau = 6$.

	XX	XXX	XL
C-S-R'	2,5-3,2	2,5-2,9	6,7(9)/8,7(t)
B-S ⁺ -R'	2,5-3,2	2,5-2,9	7,55(9)/8,7(t)
B-C ₂ H ₅	8,9-9,75	9,3-9,8	8,9-9,7
R	(2,5-3,2)	6,95(S)	7,0(S)

in τ

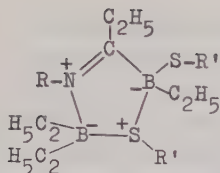
Chemische Verschiebungen der Protonen in den charakteristischen Liganden.

Bei der festgestellten Stabilität der Verbindungen stützen die spektroskopischen Befunde also die formulierten Strukturen. Es hat den Anschein, daß die cyclische Struktur neben offenkettigen Formen (vgl. S. 70) die dominierende Grenzform darstellt. Geht man von der cyclischen Struktur ab (eine andere Interpretation des NMR-Spektrums von XL könnte dies nahelegen!), dann sind die beschriebenen chemischen Eigenschaften mit den zwangsläufig zu postulierenden offenkettigen Strukturen, die eine dreibindige Boran-gruppierung enthalten, nicht vereinbar. Eine andere an sich plausible Struktur (XLII) dieser Verbindungen scheidet aus folgenden Gründen aus:



Die bathochrom verschobenen C=N-Banden sind nicht mit einer derartigen exocyclischen Doppelbindung vereinbar. Die im KMR-Spektrum von XL festgestellte unterschiedliche Lage der S-Methylenprotonen wäre nicht erklärlich.

3. Für die thermisch umgelagerten 2:1-Addukte XXI, XXXI, XLI, XXIV, XXIX und für das "Abbauprodukt" XXXII werden ebenfalls cyclische Strukturen angenommen.



XXI	R = C ₆ H ₅	R' = C ₆ H ₅
XXXI	R = CH ₃	R' = C ₆ H ₅
XLI	R = CH ₃	R' = C ₂ H ₅
XXXIV	R = (H ₃ C) ₂ CH	R' = C ₆ H ₅
XXXIX	R = cyclohexyl	R' = C ₆ H ₅
XXXII	R = CH ₃	R' = CH ₃ *

*(0 statt S)

Sie sind insgesamt stabiler als die unter 2) genannten 2:1-Addukte. Die KMR-Spektren zeigen eindeutig, daß am Kohlenstoffatom des ursprünglichen Isonitrils eine Äthylgruppe sitzt. Die Lage der Signale, insbesondere des Quartetts der Methylenprotonen, zeigt, daß sie nicht an einem sp³-Kohlenstoff gebunden ist. H. Witte¹⁵⁾ findet für die C-Äthylgruppen in Struktur VIII eine vergleichbare chemische Verschiebung.

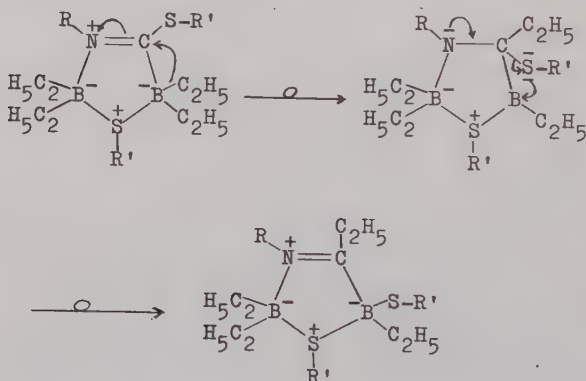
Die IR-Spektren beweisen im Einklang damit das Vorliegen einer C=N⁺-Doppelbindung mit positiv geladenem Stickstoff. Die charakteristische hypsochrome Verschiebung dieser Banden gegenüber der unter 2) genannten Verbindungen ist bedingt durch die Aufhebung des N=C-S⁺-Resonanzsystems. Dies ist nur möglich, wenn gleichzeitig mit der Umlagerung der Äthylgruppe die Rückwanderung des S-Phenylrestes an das benachbarte Boratom verbunden ist. Auch hier modifizieren die Substituenten R und R' die Lage der C=N-Banden in erwarteter Weise.

	XXI	XXXI	XLI	XXXIV	XXXIX	XXXII
ν _{C=N}	1561	1593	1605	1555	1475	1628

Die gefundenen Bandenlagen stimmen sehr gut mit denen der C=N-Bindungen in Verbindung der Struktur VIII (S. 6) überein.

Warum die an sich erwartete einfache Wanderung eines Äthylrestes - wie auf Seite 29 am Beispiel XX formuliert - nicht eintritt, ist schwer zu verstehen. Weder XXI A noch XXI B lassen sich jedoch mit den KMR- und IR-Spektren vereinbaren.

Als plausibler Mechanismus für den Austausch des SR-Restes gegen den Äthylrest kommt ein B-S-C-Dreiring-Übergangszustand in Betracht:



Dieser Ablauf wird durch die cyclische Struktur begünstigt. Die Rückwanderung erinnert an die Spaltung des dimeren Adduktes aus Thioborinat und Acetonitril (vgl. S. 14 und S. 26). Unter den Bedingungen der thermischen Umlagerung ist, wie erwähnt, bei Verbindung XX eine Rückspaltung in die Ausgangskomponenten beobachtet worden

In den KMR-Spektren der S-Phenylverbindungen beobachtet man für die nun borständige Thiophenylgruppe keine Lageveränderung der Resonanzsignale. Bei der

Umlagerung der $S-C_2H_5$ -Verbindung ($XL \rightarrow XLI$) hingegen verschwindet das um $\tau = 6,7$ gelegene Quartett - das von der im Abschnitt 2) getroffenen Zuordnung ausgehend - der Methylengruppe des $C-S-C_2H_5$ -Restes zukommt. Es ist in XLI dem anderen $S-CH_2-C$ -Signal (bei $\tau 7,5$) überlagert.

Ver- bindung	$B-C_2H_5$	$S-R'$	R
XXI	9,1-9,75	2,4-3,15	2,4-3,15
XXXI	9,2-9,8	2,6-3,05	6,95(s)
XLI	8,9-9,6	7,5(9)/8,75(t)	7,0 (s)
XXXIV	9,0-9,7	2,5-3,1	8,6(d)/5,9(sept)
XXXIX	9,0-9,7	2,6-3,05	8,15/6,35
XXXII	9,0-9,9	BOR: 6,7(s) COR: 6,85(s)	7,0(s)

in τ

Chemische Verschiebungen der Protonen in den charakteristischen Liganden.

Experimenteller Teil

Vorbemerkungen

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie wurden mit einem Heizmikroskop der Firma H.Bock (Bad Oeynhausen) bestimmt.

Bei der Durchführung dieser Arbeit wurden folgende Geräte verwendet:

Leitz-Doppelstrahl-Infrarotgerät Nr. 86 mit Steinsalzoptik,
IR-Spektrophotometer Beckmann IR 12,
Kernresonanzspektrograph (60 MHz) JEOL C-60,
Dampfdruck-Osmometer Mechrolab Modell 301 A,
Massenspektrometer Varian-MAT CH-4B.

Für die Aufnahme von IR- und Massenspektren danke ich Herrn Dr. A.Haag, Frl. R.Schmidt für die Durchführung der Molekulargewichtsbestimmungen und die Aufnahme von IR-Spektren und Herrn H.Zankl für die Ausführung der Elementaranalysen.

1) Darstellung von Diäthyl(phenylthio)boran

Apparatur: Destillationsapparatur mit Kolonne, Kolonnenkopf und Zweihalsdestillationskolben mit Tropftrichter.

In die stickstoffgespülte Apparatur pipettiert man 130 ml (0,92 Mol) Bortriäthyl. Dann tropft man bei Raumtemperatur 100 ml Thiophenol (0,91 Mol) zu, heizt langsam auf und hält die Temperatur 5-6 Stunden auf

110°C, bis man keine Gasentwicklung mehr feststellt. Nach dem Abkühlen schließt man über eine Kühlfalle und Trockenrohr vorsichtig Wasserstrahlvakuum an und zieht die leicht siedenden Anteile in die Kühlfalle. Bei 107°C (10 mm Hg) geht die Hauptmenge über. Die Zwischenläufe werden beim nächsten Ansatz zugesetzt. Es wurde nicht versucht, die Reaktion zu optimieren. Ausbeute: 95 g $\hat{=}$ 59 % $d \sim 0,95$

Analyse von Diäthyl(phenylthio)boran:

C₁₀H₁₅BS (178,10)

Einwaage:	4,782 mg;	11,828 mg CO ₂	3,634 mg H ₂ O
gef.:	C	67,50 %	H 8,50 %
ber.:	C	67,43 %	H 8,49 %

2) Umsetzung von Phenylisonitril mit
Diäthyl(phenylthio)boran

Apparatur: Zweihalskolben (100 ml), Tropftrichter mit Druckausgleich und Magnetrührer.

Die Apparatur wird durch wiederholtes Evakuieren und anschließendes Begasen mit nachgereinigtem Stickstoff von Sauerstoff befreit. Während der Umsetzung strömt Stickstoff durch ein Blubberventil über die Apparatur. Die Substanzen werden mit Pipette und Peleus-Ball eingegeben. Die ungefähre Menge wird aus Dichte und Volumen bestimmt, die dann tatsächlich dosierte Menge durch Zurückwiegen des Vorratsgefäßes (und der Pipette) bestimmt.

10,3 g (58 mMol) Diäthyl(phenylthio)boran werden im Kolben vorgelegt und mit 25 ml absolutem Äther verdünnt. Unter Rühren werden im Verlauf einer halben Stunde

3 g (29 mMol) frisch destilliertes Phenylisonitril in 25 ml Äther zugetropft. Während dieser Zeit wird die Reaktionsmischung durch Kühlen mit Eis-Wasser auf etwas über 0°C gehalten. Schon gegen Ende der Isonitrilzugabe fällt aus der hellgelben Lösung ein fast farbloser Niederschlag aus. Anschließend wird noch 30 min. bei Raumtemperatur gerührt. Beim Abziehen des Äthers im Vakuum erstarrt die gesamte Reaktionsmischung. Der Tropftrichter wird gegen eine Fritte mit Schlenkrohr ausgetauscht. Mit Äther wird dann der Kristallbrei in die Fritte geschwemmt und nach Überdrücken der Mutterlauge mehrfach mit Äther nachgewaschen. Durch Einengen der Mutterlauge und Abkühlen auf -20°C mit wiederholtem Absaugen und Nachwaschen, konnten schließlich 12,6 g fast reine kristalline Substanz erhalten werden. Lediglich 0,6 g blieben als unkristallisierbares braunes, nach Thiophenol riechendes Öl zurück.
Ausbeute an Verbindung XX: 95 % d.Th.

Analyse von XX: Zur Reinigung wurde die Substanz XX mehrfach aus Äther im Schlenkrohr umkristallisiert. Fp. 104°C (Zers.)



Einwaage: 4,463 mg; 11,533 mg CO₂ 3,187 mg H₂O

Einwaage: 4,953 mg; 12,831 mg CO₂ 3,538 mg H₂O

gef.: C 70,52 % H 7,99 %

gef.: C 70,73 % H 7,99 %

ber.: C 70,60 % H 7,68 %

Einwaage: 8,512 mg; v = 0,221 cm³ N₂, p=736 Torr, t=24°C

gef.: N 2,89 %

ber.: N 3,05 %

Einwaage: 4,441 mg; 1,90 ml 0,02 n KJ
Einwaage: 5,606 mg; 2,55 ml 0,02 n KJ
gef.: S 13,72 %
gef.: S 14,5 %
ber.: S 13,93 %

Molekulargewichtsbestimmung von XX:

Osmometrisch bei 37°C in Benzol,
einer von mehreren falschen Werten:

gef.: 343,3
ber.: 459,2

Ergänzung

Ein vorhergehender orientierender Versuch mit Isonitril und Borthioester im Molverhältnis 1:1 ergab eine Ausbeute von 75 % bezogen auf die eingesetzte Gesamtmenge. In der Reaktionslösung befand sich noch überschüssiges Isonitril. Ein Versuch mit umgekehrtem Zugabemodus ergab keine signifikanten Unterschiede in der Ausbeute. Ein größerer Ansatz mit nicht frisch destilliertem Isonitril ergab nur eine Ausbeute von 80 %. Die Wärmetönung der Reaktion ist nur schwach, arbeitet man ohne Kühlung, kommt der Äther zum Sieden.

3) Thermische Umlagerung von XX

8 g der Verbindung XX werden unter Stickstoff in eine Ampulle eingeschmolzen und 3 Stunden auf 120°C erhitzt. Nach dem Erkalten enthält das Rohr eine hochviskose braune Flüssigkeit, die beim Anreiben mit einem Glasstab sehr rasch durchkristallisiert. Nach Waschen mit Methanol und Einengen der Mutterlaugen bleiben 5,8 g

kristalline Substanz, die sich aus Methanol oder Nitromethan gut umkristallisieren läßt.

Ausbeute: 5,8 g $\hat{=}$ 72,5 % d.Th. an Verbindung XXI.

Die Ausbeuten scheinen mit der Erhitzungsdauer etwas zu schwanken. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl riecht stark nach Thiophenol. Fp. 89-90°C (Zers.)

Analyse: $C_{27}H_{35}B_2NS_2$ (459,2)

Einwaage:	4,759 mg;	12,321 mg CO_2	3,246 mg H_2O
gef.:	C	70,65 %	H 7,63 %
ber.:	C	70,60 %	H 7,68 %

Einwaage:	6,560 mg;	$v = 0,169 \text{ cm}^3 N_2$, $p=736 \text{ Torr}$, $t=24^\circ C$
gef.:	N	2,86 %
ber.:	N	3,05 %

Einwaage:	3,268 mg;	$v = 1,495 \text{ ml } 0,02 \text{ n KJ}$
-----------	-----------	---

Einwaage:	3,930 mg;	$v = 1,700 \text{ ml } 0,02 \text{ n KJ}$
gef.:	S	14,18 %
gef.:	S	13,86 %
ber.:	S	13,93 %

Molekulargewichtsbestimmung von XXI:

Osmometrisch bei 37°C in Benzol

gef.:	438
ber.:	459,2
ΔF :	4,7 %

4) Abbau von XX mit 2 Mol Natriummethylat

Apparatur: Schlenkrohr, Tropftrichter mit Druckausgleich, "Blubberventil" und Magnetrührer. Apparatur mit nachgereinigtem Stickstoff gespült.

Zu einer Suspension von 4,6 g (10 mMol) der reinen Verbindung in 10 ml absolutem Methanol wird unter Stickstoff als Schutzgas eine Lösung von 21 mMol Natriummethylat zugetropft, deren Gehalt vorher volumetrisch bestimmt worden ist. Anschließend wird die Mischung bis kurz unter den Siedepunkt des Methanols erhitzt und im ganzen 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. (Bereits nach 2 Stunden war der gesamte Niederschlag in Lösung gegangen.)

Nach Erkalten werden Methanol und die niedrig siedenden Anteile in eine Kühlfalle (fl. N_2) abgezogen. Die Abtrennung wird im Hochvakuum (0,01 mm Hg) bei Raumtemperatur vervollständigt. Zurück bleibt ein etwas klebriges, fast farbloses Pulver (a).

Die Inhalte beider Kühlfallen werden dann bei Normaldruck unter Stickstoff destilliert. Nahezu die gesamte Menge geht bei $63^{\circ}C$ über. Der geringe Destillationsrückstand wird zusammen mit obigem Pulver (a) aufgearbeitet.

Borbestimmung

Das Destillat wird in einen 50 ml Meßkolben gefüllt und mit Methanol bis zur Eichmarke ergänzt. Jeweils 5 ml der Lösung werden mit verdünnter NaOH und mit Phosphatfreiem Hydroperoxid versetzt. Im Kolben mit Steigrohr verkocht man den Überschuß an H_2O_2 und das Methanol, nach schwachem Ansäuern mit HCL wird CO_2 durch kurzes Aufkochen entfernt. Die Lösung wird dann gegen Methylrot neutralisiert (getüpfelt) und anschließend nach Zugabe von Mannit gegen Phenolphthalein bis zur bleibenden Rotfärbung - auch bei weiterer Mannitzugabe - mit 0,05 n NaOH titriert.

Der Mannit selbst verbrauchte praktisch keine Lauge.

Für 5 ml Lsg. werden

35,0 ml 0,05 NaOH

34,8 ml 0,05 NaOH

verbraucht, das entspricht 17,5 bzw. 17,4 mMol Borester in 50 ml Lösung. Theoretisch wären 20 mMol zu erwarten. Ausbeute: 83 %.

Der Rückstand (a) wird dreimal mit 50 ml Gasolin Kp 40-50°C ausgekocht (b). Zurück bleibt ein völlig farbloses Pulver, das sich vollständig in Wasser löst. Beim Ansäuern fällt Thiophenol aus, das durch Ausschütteln mit Äther abgetrennt wird. Bei der Destillation der getrockneten Ätherlösung erhält man reines Thiophenol und als Rückstand Spuren von Diphenyldisulfid. Wenn man die Destillationsapparatur mit Äther wäscht und nach Verdunsten den Rückstand gegen Lauge titriert, erhält man schließlich insgesamt 1,98 g (90 %) Thiophenol.

Die Gasolinauszüge (b) werden eingeeengt und im Hochvakuum mit einer Kugelrohrdestillationsapparatur destilliert. Die Substanz geht bereits unter 100°C über. Eine genaue Siede- oder Sublimationstemperatur läßt sich so nicht ermitteln. In der mit Eis-Wasser gekühlten 2. Kugel befindet sich wenig Diphenylformamidin, in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten 3. Kugel eine farblose Flüssigkeit. Der Destillationsrückstand ist 0,5 g gelbbraunes Harz. Bei der Redestillation der Flüssigkeit im Wasserstrahlvakuum gehen bei 85-86°C 0,6 g reines O-Methylisoformanilid über (4,45 mMol), dessen IR-Spektrum mit dem einer Vergleichssubstanz identisch ist. Als Destillationsrückstand bleibt etwas Diphenylformamidin zurück; zusammen 0,2 g (1 mMol).

Man darf annehmen, daß das Formamidin aus 2 mMol O-Methylisoformanilid durch Luftfeuchtigkeit entstanden ist. Die Gesamtausbeute beträgt dann: 6,5 mMol $\hat{=}$ 65 %.

Analyse: C_8H_9NO (135,16)

Einwaage: 5,264 mg; 13,770 mg CO_2 3,135 mg H_2O
gef.: C 71,39 % H 6,66 %
ber.: C 71,08 % H 6,71 %

Einwaage: 5,129 mg; $v = 0,488$ ml, $p=739$ Torr, $t=25^\circ C$
gef.: N 10,59 %
ber.: N 10,36 %

5) Abbau der umgelagerten Phenylverbindung XXI

Der Abbau wird in der gleichen Apparatur und in der gleichen Weise wie unter 4) bei Verbindung XX durchgeführt. Es werden wieder 4,6 g ($\hat{=}$ 10 mMol) eingesetzt. Eine kürzere Erhitzungsdauer (4 Std.) scheint hier ausreichend, da die Verbindung schon beim Aufheizen in Lösung geht. Es werden 19 mMol Thiophenol erhalten. Ausbeute: 95 % d.Th.

Borbestimmung

5 ml Lösung verbrauchen:

19 ml 0,05 n NaOH $\hat{=}$ 0,95 mMol
19,5 ml 0,05 n NaOH $\hat{=}$ 0,97 mMol
19,2 ml 0,05 n NaOH $\hat{=}$ 0,96 mMol

In 50 ml Lösung sind also 9,6 mMol Borester enthalten. Ausbeute: 96 %, wenn nur ein Borrest abgespalten wird.

Bei der Kugelrohrdestillation der Gasolinextrakte im Hochvakuum (0,001 Torr) werden 1,5 g kristalline Verbindung (Fp. $32^\circ C$) erhalten. (Ofentemperatur bis $180^\circ C$) Bei einem Molekulargewicht von 235 sind das 6,35 mMol $\hat{=}$ 63,5 % Ausbeute.

Analyse von XXVIII: $C_{13}H_{22}BNO_2$ (235,13)

Einwaage: 8,039 mg; 19,591 mg CO_2 6,706 mg H_2O
gef.: C 66,51 % H 9,34 %
ber.: C 66,40 % H 9,43 %

Einwaage: 7,532 mg; v = 0,402 ml N_2 , p=745 Torr, t=27°C

Einwaage: 5,345 mg; v = 0,299 ml N_2 , p=745 Torr, t=27°C
gef.: N 5,95 %
gef.: N 6,23 %
ber.: N 5,95 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Das osmotrisch gemessene Molekulargewicht
ergab:

gef.: 425,7
ber.: 235,1

Wahrscheinlich war vorher Kondensation unter
Methanolabspaltung eingetreten.

MG des "Anhydrids": $2 \times 235 - 32 = 438$

rel. Fehler bezogen auf 438: $\Delta F = 2,8 \%$

6) Umsetzung von Methylisonitril mit
Diäthyl(phenylthio)boran

Apparatur und Durchführung wie unter 2) beschrieben.

Zu 19,1 g (20 ml) Diäthyl(phenylthio)boran (107 mMol)
in 20 ml Diäthyläther werden unter Kühlung (0°C) 2,2 g
Methylisonitril in 20 ml Äther zugetropft. Nach Ent-
fernen der Kühlung wird noch einige Zeit bei Raumtem-
peratur gerührt. Beim Abziehen des Äthers wird die
Flüssigkeit sehr viskos. Eine kleine Probe läßt sich
durch Anreiben mit Methanol unter Kühlung kristalli-
sieren. Bei Zugabe dieser Impfkristalle erstarrt die

Flüssigkeit fast schlagartig. Nach Auswaschen mit Methanol und Einengen der Waschlage erhält man 19,4 g kristalline, recht saubere Verbindung.

Ausbeute: 91 % d.Th. an Verbindung XXX

Analyse von XXX: $C_{22}H_{33}B_2NS_2$ (397,24)

Einwaage: 6,716 mg; 16,418 mg CO_2 4,919 mg H_2O

gef.: C 66,71 % H 8,19 %

ber.: C 66,51 % H 8,37 %

Einwaage: 4,424 mg; $v = 0,134$ ml N_2 , $p=734$ Torr, $t=25^\circ C$

gef.: N 3,36 %

ber.: N 3,52 %

Einwaage: 3,076 mg; 1,550 ml 0,02 n KJ

gef.: S 16,16 %

ber.: S 16,14 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Osmometrisch in Benzol bei $37^\circ C$

gef.: 377,2

ber.: 397,2

ΔF : 5,0 %

7) Umlagerung von XXX

5 g der im vorigen Versuch erhaltenen Verbindung werden unter Stickstoff in eine Ampulle eingeschmolzen und 1,5 Stunden auf $110^\circ C$ erhitzt. Aus dem viskosen Öl werden nach Anreiben mit Methanol 4 g reine Verbindung XXXI erhalten.

Ausbeute: 80 %

Ein weiterer Versuch ergab nur 65 % Ausbeute.

Eine Ampulle mit Verbindung XXX, die vom Umkristallisieren noch etwas Nitromethan enthielt, explodierte beim Erhitzen.

Analyse von XXXI: $C_{22}H_{33}B_2NS_2$ (397,24)

Einwaage: 5,205 mg; 12,725 mg CO_2 3,914 mg H_2O
gef.: C 66,72 % H 8,41 %
ber.: C 66,51 % H 8,37 %

Einwaage: 5,672 mg; $v = 0,174$ ml N_2 , $p=737$ Torr, $t=23^\circ C$
gef.: N 3,43 %
ber.: N 3,52 %

Einwaage: 4,444 mg; 2,200 ml 0,02 n KJ
gef.: S 15,87 %
ber.: S 16,14 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Osmometrisch in Benzol bei $37^\circ C$

gef.: 390,9
ber.: 397,2
 ΔF : 1,6 %

8) Abbau von XXXI

Apparatur und Durchführung wie unter 4) beschrieben.

Zu 4 g (10 mMol) XXXI, suspendiert in Methanol, wird eine Lösung von 21 mMol Natriummethylat gegeben und 4 Stunden auf $60^\circ C$ erhitzt. Wie beschrieben wird Natriumthiophenolat und Alkylborester von einer öligen Substanz (1,8 g) abgetrennt.

Aus dem Thiophenolat werden 1,65 g Thiophenol (15 mMol) erhalten.

Ausbeute: 75 %

Die Borbestimmung ergibt 2,05 mMol Borsäure.

Ausbeute auf den Gesamtborgehalt bezogen: 10 %, es ist also nur Nebenprodukt.

Die borhaltige ölige Substanz wird im Hochvakuum (0,001 Torr) bei $70^\circ C$ in einer Kugelrohrdestillations-

apparatur destilliert. Es werden 1,2 g reine Substanz erhalten.

Ausbeute: (MG 241) 50 % d.Th an Verbindung XXXII

In der 3. Kugel der Destillationsapparatur findet man außerdem sehr wenig farblose kristalline Substanz.

Analyse von XXXII: $C_{12}H_{29}B_2NO_2$ (240,98)

Einwaage:	3,878 mg;	8,536 mg CO_2	4,260 mg H_2O
gef.:	C	60,07 %	H 12,30 %
ber.:	C	59,81 %	H 12,12 %

Einwaage:	5,804 mg;	v = 0,310 ml N_2 , p=741 Torr, t=25°C
gef.:	N	5,96 %
ber.:	N	5,81 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Osmometrisch in Benzol bei 37°C

gef.: 259,3

ber.: 241

ΔF : 7,7 %

9) Umsetzung von Isopropylisonitril mit
Diäthyl(phenylthio)boran bei 0°C

Versuchsanordnung und Durchführung wie unter 2) beschrieben.

20 mMol Isopropylisonitril (1,4 g) in 20 ml Diäthyläther werden zu einer gekühlten Lösung (0°C) von 20 mMol (3,6 g) Diäthyl(phenylthio)boran in Äther getropft. Die Reaktion ist schwach exotherm. Nach Abziehen des Äthers wird die hellgelbe Flüssigkeit im Hochvakuum langsam bis 48°C destilliert (Pumpendruck: 0,001 Torr). Im Destillationskolben bleiben 1,4 g Harz zurück, das sich offenbar erst beim Erhitzen gebildet hat. Das Destillat ist fast farblos.

Ausbeute: 72 % d.Th. an Verbindung XXXIII
Offenbar tritt während der Destillation Spaltung in die Ausgangskomponenten ein, denn die IR-Spektren von Destillat und nicht destillierter Verbindung sind fast identisch.

Analyse von XXXIII: $C_{14}H_{22}BNS$ (247,21)

Einwaage:	5,017 mg;	12,612 mg CO_2	4,163 mg H_2O
gef.:	C	68,64 %	H 9,28 %
ber.:	C	68,02 %	H 8,97 %

Einwaage:	5,726 mg;	$v = 0,281 \text{ cm}^3 N_2$, $p=739 \text{ Torr}$, $t=23^\circ C$
gef.:	N	5,50 %
ber.:	N	5,66 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Dampfdruck-osmometrisch bei $37^\circ C$ in Benzol

gef.: 335,6

ber.: 247,2

ΔF : 35,7 %

Das Produkt scheint assoziiert zu sein.

10) Umsetzung von Isopropylisonitril mit
Diäthyl(phenylthio)boran
Molverhältnis 1:2 bei $120^\circ C$

Wie im letzten Versuch werden hier 20 mmol (3,6 g) Diäthyl(phenylthio)boran mit 10 mmol Isopropylisonitril (0,7 g) umgesetzt. Nach Abziehen des Äthers schmilzt man die Flüssigkeit unter Stickstoff in eine Ampulle ein und erhitzt sie 2,5 Stunden auf $120^\circ C$. Es entsteht ein braunes hochviskoses Öl, das durch Anreiben mit Methanol rasch zur Kristallisation gebracht wird.

Ausbeute: 3,1 g, das sind 72 % d.Th. an Verbindung XXXIV
Fp. $102^\circ C$

Analyse von XXXIV: $C_{24}H_{37}B_2NS_2$ (425,31)

Einwaage: 4,411 mg; 10,920 mg CO_2 3,457 mg H_2O
gef.: C 67,56 % H 8,77 %
ber.: C 67,77 % H 8,77 %

Einwaage: 3,660 mg; $v = 0,102$ ml N_2 , $p=732$ Torr, $t=25^\circ C$
gef.: N 3,07 %
ber.: N 3,29 %

Einwaage: 4,281 mg; 2,005 ml 0,02 n KJ
gef.: S 15,02 %
ber.: S 15,08 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Dampfdruck-osmometrisch bei $37^\circ C$ in Benzol

gef.: 437,6

ber.: 425,3

ΔF : 2,8 %

11) Darstellung eines 2:2-Addukts aus Isopropyl-
isonitril und Diäthyl(phenylthio)boran

Versetzt man das in Versuch 9) gewonnene 1:1-Addukt XXXIII mit Nitromethan, so tritt starke Erwärmung ein. Beim Abkühlen auf $20^\circ C$ fällt eine farblose kristalline Verbindung aus, die sich aus Nitromethan umkristallisieren läßt. Von heißem Nitromethan wird sie offenbar teilweise zersetzt. Es wurden aus 15 g 1:1-Addukt nur 1 g umkristallisierte Verbindung erhalten. Gibt man umgekehrt zu Nitromethan langsam das 1:1-Addukt, so daß die Erwärmung nur gering ist, und engt das Lösungsmittel im Vakuum bei niedriger Temperatur ein, dann wird 20 % kristalline Verbindung erhalten.

Fp. $95^\circ C$

Ausbeute an Verbindung XXXV: wechselnd um 10 %

Analyse von XXXV: $C_{28}H_{44}B_2N_2S_2$ (494,42)

Einwaage: 4,024 mg; 9,986 mg CO_2 3,222 mg H_2O
gef.: C 67,73 % H 8,96 %
ber.: C 68,02 % H 8,97 %

Einwaage: 4,614 mg; v = 0,236 ml N_2 , p=731 Torr, t=25°C
gef.: N 5,63 %
ber.: N 5,66 %

Einwaage: 3,629 mg; 1,500 ml 0,02 n KJ
gef.: S 13,25 %
ber.: S 12,96 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Osmometrisch in Benzol bei 37°C

gef.: 470

ber.: 494,4

ΔF : 4,9 %

12) Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit
Diäthyl(phenylthio)boran bei 0°C

Apparatur und Durchführung wie unter 2) beschrieben.

9,5 g (10 ml) Diäthyl(phenylthio)boran (53 mmol) werden mit 2,9 g Cyclohexylisonitril (27 mmol) unter Kühlung in Diäthyläther umgesetzt. Das IR-Spektrum einer Probe zeigt noch überschüssiges Thioboran, außerdem eine starke, verschobene $C\equiv N$ -Bande. Deshalb werden nochmals 2,9 g Isonitril zugegeben. Nach Abziehen des Äthers wird das gelbliche Öl im Hochvakuum (0,001 Torr) bei 90°C destilliert. 1 g harziger Rückstand bleibt im Destillationskolben zurück.

Ausbeute an Verbindung XXXVIII: 14,2 g $\hat{=}$ 92 % d.Th.
Das fast farblose Destillat verfärbt sich rasch bei Luftzutritt, möglicherweise auch durch Spuren Silicon-Schliffett.

Analyse von XXXVIII: $C_{17}H_{26}BNS$ (287,27)

Einwaage: 5,111 mg; 13,416 mg CO_2 4,159 mg H_2O
gef.: C 71,58 % H 9,09 %
ber.: C 71,08 % H 9,12 %

Einwaage: 4,913 mg; v = 0,213 ml N_2 , p=738 Torr, t=25°C
gef.: N 4,82 %
ber.: N 4,87 %

13) Umsetzung von Cyclohexylisonitril mit Diäthyl-
(phenylthio)boran im Einschlußrohr bei 120°C

Zu 5,3 g (30 mMol) Diäthyl(phenylthio)boran in Diäthyl-
äther werden 1,65 g (15 mMol) Cyclohexylisonitril gege-
ben. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird die Mischung
unter Stickstoff in eine Ampulle eingeschmolzen und
2,5 Stunden auf 120°C erhitzt. Aus dem braunen Öl läßt
sich nach Anreiben mit Methanol 4,5 g farblose kristal-
line Substanz isolieren.

Ausbeute an Verbindung XXXIX: 64 % d.Th.

Die analysenreine, aus Nitromethan umkristallisierte
Verbindung schmilzt bei 102°C.

Analyse von XXXIX: $C_{27}H_{41}B_2NS_2$ (465,37)

Einwaage: 4,613 mg; 11,729 mg CO_2 3,692 mg H_2O
gef.: C 69,40 % H 8,95 %
ber.: C 69,68 % H 8,88 %

Einwaage: 6,187 mg; v = 0,165 ml N_2 , p=735 Torr, t=25°C
gef.: N 2,94 %
ber.: N 3,01 %

Einwaage: 3,331 mg; 1,405 ml 0,02 n KJ
gef.: S 13,53 %
ber.: S 13,77 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Osmometrisch in Benzol bei 37°C

gef.: 445

ber.: 465,3

ΔF : 2,5 %

14) Umsetzung von Diäthyl(äthylthio)boran
mit Methylisonitril

Wie unter 2) beschrieben, werden zu 14 g (108 mmol) Diäthyl(äthylthio)boran in 30 ml Diäthyläther bei 0°C 2,2 g (54 mmol) Methylisonitril in 30 ml Äther langsam zugetropft. Nach Ende der Zugabe rührt man noch 30 min. bei Raumtemperatur. Der Äther wird im Wasserstrahlvakuum abgezogen und das verbleibende gelbe Öl in einer Kugelrohrdestillationsapparatur (Ofentemperatur 125°C) im Hochvakuum (0,001 Torr) destilliert. Aus dem wassergekühlten Vorlagekolben werden 13,1 g Destillat (XL) isoliert. 0,4 g bleiben als Rückstand in der ersten Kugel und 2,7 g Substanz befinden sich als Vorlauf in der Kühlfalle (-195°C). Ausbeute an Verbindung XL: 81 % d.Th.

Beim Versuch, den Siedepunkt bei der Hochvakuumdestillation in einer konventionellen Apparatur zu bestimmen, lagerte Verbindung XL teilweise in XLI um, wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigte.

Siedebereich: 99-105°C.

Analyse von XL: $C_{14}H_{33}BNS_2$ (301,16)

Einwaage: 4,289 mg; 8,817 mg CO_2 4,174 mg H_2O

gef.: C 56,10 % H 10,90 %

ber.: C 55,84 % H 11,04 %

Einwaage: 5,039 mg; $v = 0,201$ ml N_2 , $p=742$ Torr, $t=25^\circ C$
gef.: N 4,46 %
ber.: N 4,64 %

Der gefundene Schwefelwert lag wesentlich zu tief.

Molekulargewichtsbestimmung:

osmometrisch

gef.: 305
ber.: 301
 ΔF : 1,5 %

15) Thermische Umlagerung von Verbindung XI

3,6 g der im vorigen Versuch hergestellten Verbindung werden unter Stickstoff in eine starkwandige Ampulle eingeschmolzen und 4 Stunden auf $170^\circ C$ erhitzt. Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation (0,001 Torr) ging die Hauptmenge - 2,7 g - zwischen 95 und $97^\circ C$ über. Ausbeute an Verbindung XLI: 75 % d.Th.

Analyse von XLI: $C_{14}H_{33}B_2NS_2$ (301,16)

Einwaage: 3,835 mg; 7,837 mg CO_2 3,746 mg H_2O
gef.: C 55,52 % H 10,93 %
ber.: C 55,84 % H 11,04 %

Einwaage: 5,471 mg; $v = 0,225$ ml N_2 , $p=739$ Torr, $t=25^\circ C$
gef.: N 4,58 %
ber.: N 4,64 %

Einwaage: 2,177 mg; 1,450 ml 0,02 n KJ
gef.: S 21,85 %
ber.: S 21,30 %

Molekulargewichtsbestimmung:

Osmometrisch in Benzol bei $37^\circ C$

gef.: 308,4 ber.: 301,4
 ΔF : 2,4 %

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) G.Wittig, Angew. Chem. 70, 65 [1958]
- 2) W.Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 [1966]
- 3) G.Wittig, G.Felleitschin, Liebigs Ann. Chem. 555,
133 [1964]
- 4) T.S.Stevens et al, J. chem. Soc. (London),
1928, 3193; 1932, 55
- 5) G.Wittig, R.Mangold, G.Felleitschin,
Liebigs Ann. Chem. 560, 116 [1948]
- 6) H.Jaeger, G.Hesse, Chem. Ber. 95, 345 [1962]
- 7) H.Witte, Dissertation Erlangen-Nürnberg [1964]
- 8) A.Haag, Dissertation Erlangen-Nürnberg [1965]
- 9) G.Köbrich, H.R.Merkle, Angew. Chem. 79, 50 [1967]
- 10) G.Wittig, M.Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 [1960]
- 11) M.E.D.Hillman, J. Amer. chem. Soc. 84, 4715 [1962],
85, 982, 1626 [1963]
- 12) A.Burg, Angew. Chem. 72, 183 [1960]
- 13) J.Feltzin, A.J.Restaino, R.B.Mesrobian,
J. Amer. chem. Soc. 77, 206 [1955]
- 14) J.Goubeau, K.H.Rohwedder, Liebigs Ann. Chem.
604, 168 [1957]
- 15) G.Hesse, H.Witte, Angew. Chem. 75, 791 [1963]
G.Hesse, H.Witte, Liebigs Ann. Chem. 687, 1 [1965]
- 16) J.Casanova jr., H.R.Kiefer et al,
Tetrahedron Letters [London] 1965, 703
- 17) H.Witte, Tetrahedron Letters [London] 1965, 703
- 18) J.Casanova jr., H.R.Kiefer, J. org. Chemistry
34, 2579 [1969]

- 19 G.Bittner, Dissertation Erlangen-Nürnberg [1967]
- 19 ibid S. 29
- 19 G.Hesse, H.Witte, G.Bittner, Liebigs Ann. Chem.
687, 9 [1965]
- 20) W.Gerrard, M.F.Lappert, J.W.Wallis, J. chem. Soc.
[London] 1960, 2178, 2182
- 21) H.Witte, unveröffentlichte Versuche
- 22) W.Gulden, Dissertation Erlangen-Nürnberg [1967]
G.Hesse, H.Witte, W.Gulden, Tetrahedron Letters
[London] 1966, 2707
- 23) H.Haußleiter, Dissertation Erlangen-Nürnberg [1967]
G.Hesse, H.Witte, H.Haußleiter, Angew. Chem.
78, 748 [1966]
- 24) P.Mischke, Dissertation Erlangen-Nürnberg [1968]
H.Witte, P.Mischke, G.Hesse, Liebigs Ann. Chem.
722, 21 [1969]
- 25) J.Tanaka, J.C.Carter, Tetrahedron Letters [London]
1965, 329
- 26) H.Steinberg, "Organoboron Chemistry" Bd. I,
Interscience Publishers New York
1964, S. 32
- 27) M.F.Hawthorne, J. Amer. chem. Soc. 83, 1345 [1961]
- 28) B.M.Mikhailov, Russian chemical Reviews, (Uspekhi
Khimii) 1968, 935
- 29) J.J.Eich, L.J.Gonsior, J. organometal. Chem.
8, 53 [1967]
- 30) F.Joy, M.F.Lappert, P.Prokai, J. organometal. Chem.
5, 506 [1966]
- 31) R.Jefferson, M.F.Lappert, P.Prokai, B.P.Tilley,
J. chem. Soc. [London] 1966, 1584

- 32) B.M.Mikhailov et al, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser.
Khim. 1966, 332 C.A. 64, 17623 h
- 33) V.A.Dorokhov, M.F.Lappert, Chem. Comm. 1968, 250
M.F.Lappert et al, J. chem. Soc. A [London]
433 [1969]
- 34) J.R.Jennings et al, Chem. Comm. 1968, 250
- 35) Y.U.Bubnov, B.M.Mikhailov, Izv. Nauk. SSSR Ser.
Khim. 1967, 472, C.A. 67, 11523 j
- 36) A.Finch et al, Organometal. Chem. Rev. A 4, 5 [1969]
- 37) B.J.Tikhomirov et al, Zh. Obschch. Khim. 38, 192
[1968], C.A. 69, 67445 s
- 38) D.S.Matteson, Organometal. Chem. Rev. B 5, 65 [1969]
- 39) US Pat. 3338962 v. 29.8.1967 Erf. E.Horn, C.A. 68,
69111 h
- 40) Earl L.Muttterties "The chemistry of boron and its
Compound" John Wiley & Sons. New York
1967, S. 13
- 40a) H.Steinberg "Organoboron Chemistry" Bd. I,
Interscience Publishers New York 1964,
S. 884
- 41) E.Brehm, Dissertation Erlangen-Nürnberg 1969, S. 27
- 42) B.M.Mikhailov, Y.N.Bubnov, Zhur. Obschch. Khim.
31, 160 [1961], C.A. 55, 23317 [1961]
- 43) B.M.Mikhailov, Y.N.Bubnov, Izv. Akad. Nauk. SSSR
Ser. Khim. 1964, 2248
- 44) R.H.Cragg, M.F.Lappert, Organometal. Chem. Rev. 1,
43 [1966]
- 45) C.D.Good, D.M.Ritter, J. Amer. chem. Soc. 84, 1162
[1962]
- 46) R.Damico, J. org. Chemistry 29, 1971 [1958]

- 47) R.Köster, W.Frenzl, Angew. Chem. 80, 756 [1968]
- 48) T.Onak in Advances in organometal. Chem. 3, 272 [1965]
- 49) W.A.G.Graham, F.G.A.Stone, J. inorg. Nucl. Chem. 3,
164 [1956]
- 50) Earl L.Muttart, N.E.Miller et al, Inorg. Chem.
3, 870 [1964]
- 51) T.D.Coyle, F.G.A.Stone, J. Amer. chem. Soc. 83, 4138
[1961]
- 52) H.Böhme, E.Boll, Z. anorg. allg. Chem. 291, 160 [1957]
- 53) E.F.Mooney, Annual Review of NMR-Spectroscopy,
Academic Press London und New York 1969,
S. 221
- 54) Earl L.Muttart "The chemistry of Boron in its
Compounds" John Wiley & Sons
New York 1967, S. 392
- 55) O.Chalvet, R.Dandel, J.Kaufmann, "Boron-Nitrogen
Chemistry" (Advances in Chemistry
Series 42) Washington 1964, S. 256
- 56) A.Meller, Organometal. Chem. Rev. A 2, 1 [1967]
- 57) H.Steinberg "Organoboron Chemistry" Interscience
Publishers New York 1964,
Bd. I, S. 115; Bd. II, S. 27 und 60
- 57a) ibid. Bd. I, S. 113
- 58) D.W.Aubry, M.F.Lappert, Proc. chem. Soc. [London]
1960, 148
- 59) P.Kurtz in "Methoden der organischen Chemie"
(Houben-Weyl) G.Thieme Verlag Stuttgart,
4. Auflage [1952] Bd. 8, 354
- 60) T.Saegusa, Y.Ito et al, Tetrahedron Letters [London]
1967, 521

- 61) T.Saegusa et al, *ibid.* 1967, 1273
- 62) T.Saegusa et al, *ibid.* 1966, 6121
- 63) T.Saegusa et al, *Bull. chem. Soc. Jap.* 41, 1638 [1968]
C.A. 69, 86572x, C.A. 70, 19267j
- 64) T.Saegusa et al, *Tetrahedron Letters* [London] 935
[1968]
- 65) T.Saegusa et al, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 2240 [1967]
- 66) I.Hagedorn, U.Eholzer, H.D.Winkelmann,
Angew. Chem. 76, 583 [1964]
- 67) I.Ugi, K.Offermann, H.Herlinger, *Chimia* 18, 278 [1964]
- 68) I.Ugi, R.Meyr, *Chem. Ber.* 93, 239 [1960]
- 69) J.R.Johnson, M.G. van Campen jr., *J. Amer. chem. Soc.*
60, 121 [1938]
- 70) *Nomenclature of boron compounds. Inorg. Chem.* 1968,
1945
- 71) W.Holland "Die Nomenklatur in der organischen
Chemie" Zürich, 1969, S. 106
- 72) K.Kondo, K.Mislow, *Tetrahedron Letters* [London] 1967,
1325
- 73) H.Westernacher, *Dissertation Erlangen-Nürnberg* 1968,
S. 57

Lebenslauf

Adolf Grote,
geboren am 7. Februar 1934 in Lünen
als Sohn des Bäckermeisters Heinrich Grote
und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Stappert.

Seit dem 14. Mai 1963 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1939 - 1944 Volksschule in Lünen,

1946 - 1955 Freiherr v. Stein - Gymnasium in Lünen,
Reifezeugnis dieser Schule vom 1.3.1955.

Ab Sommersemester 1955 Studium der Chemie an der
Phil. Theol. Hochschule in Bamberg. Seit dem Sommer-
semester 1956 Studium der Chemie an der Friedrich -
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplom-Chemiker-Vorexamen am 17.12.1958,
Diplom-Chemiker-Hauptprüfung am 9.4.1964.

Seit dem 1.3.1967 Verwalter einer wissenschaftlichen
Assistentenstelle am Institut für organische Chemie I
der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
